N° D'ORDRE :
206

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

SERGE LACROIX

1re THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES ET COMPOSÉS PEU SOLUBLES DES IONS Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 octobre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. JOB..... *Président.*
LUCAS..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du candidat : **LACROIX.**
Prénom : **Serge.**

Date de la soutenance : 16 octobre 1947.
Numéro d'ordre : 206.

LACROIX (Serge). — Etude de quelques complexes et composés peu solubles des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 81 p., 30 fig.

Th. Ing.-Doct., Paris, 1948. N° 206.

LACROIX (Serge). — Etude de quelques complexes et composés peu solubles des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 81 p., 30 fig.

Th. Ing.-Doct., Paris, 1948. N° 206.

LACROIX (Serge). — Etude de quelques complexes et composés peu solubles des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 81 p., 30 fig.

Th. Ing.-Doct., Paris, 1948. N° 206.

LACROIX (Serge). — Etude de quelques complexes et composés peu solubles des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 81 p., 30 fig.

Th. Ing.-Doct., Paris, 1948. N° 206.

N° D'ORDRE :
206

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

SERGE LACROIX

1re THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES ET COMPOSÉS PEU SOLUBLES DES IONS Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 octobre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. JOB..... *Président.*
LUCAS.....
CHAMPETIER..... } *Examinateurs.*

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
N	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH		Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB		Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique.
GAULT...	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
CHATTON	T	Biologie maritime.
AUBEL		Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique e Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Ra dioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités e Physique-Mathématique
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.)
CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
DRACH		Évolution des êtres organisés.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P.C. B.
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Ra dio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Cette thèse a été réalisée sous la direction de M. le Professeur G. Charlot dans son laboratoire, à l'École de Physique et de Chimie industrielles.

M. Charlot fut pour moi un maître remarquable et bienveillant. Il dirigea de façon sûre mon travail, et sut me redonner l'espoir lorsque le découragement survenait. Je lui exprime ici mon affection et ma reconnaissance.

MM. les Professeurs Champetier, Lucas et Job ont bien voulu s'intéresser à mon travail. Je les prie de croire à ma sincère gratitude.

Je remercie la compagnie Alais, Froges et Camargue, et tout particulièrement M. Fréjacques, pour les facilités matérielles qu'ils m'ont accordées durant ce travail.

ÉTUDE DE QUELQUES COMPLEXES ET COMPOSÉS PEU SOLUBLES DES IONS Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}

Par S. LACROIX
Ingénieur-Chimiste E. P. C. I.

APPAREILS DE MESURE ET PRODUITS UTILISÉS

pH-mètres. — Nous avons utilisé les *p*H-mètres Jouan et Coleman (modèle 3D) à électrode de verre. Les deux appareils donnent des nombres reproductibles à 0,02 unité de *p*H près. L'appareil Coleman, alimenté par piles, donne des résultats plus fidèles, en général, que les appareils fonctionnant sur le secteur.

Electrodes. — Les électrodes de verre Coleman ont les avantages suivants :

— Elles permettent d'explorer une zone de *p*H allant de 0,5 à 12,5.

— Elles sont peu sujettes à l'empoisonnement, même en présence des fluorures.

— Le bulbe des électrodes est petit et robuste.

Avant de commencer une série de mesures, il est indispensable de contrôler l'électrode de verre avec deux tampons acidimétriques.

Tampons. — Nous avons utilisé les tampons aux phosphates de *p*H 5,29 et 7,38 décrits par Soerensen.

Verrerie et produits chimiques. — Nous avons utilisé :

— La verrerie jaugée étalon et les produits R. P. Prolabo.

— L'aluminium raffiné (99,99 o/o d'aluminium) et le gallium préparés par la Compagnie « Alais, Froges et Camargue ».

— L'indium raffiné américain.

Conventions. — Dans le texte qui suit, nous employons les notations suivantes :

(X^-) pour : Concentration de l'ion X^-.

$|X^-|$ pour : Activité de l'ion X^-.

PRÉCIPITATION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM

Hydroxyde d'aluminium

Nous avons utilisé trois types de solutions : les solutions de chlorure et de sulfate d'aluminium parce qu'elles sont les plus courantes ; mais les ions chlorhydriques et sulfuriques forment, avec les ions aluminium, des complexes. Nous avons, en conséquence, utilisé aussi les solutions perchloriques qui en général ne forment que des complexes très peu stables.

I. — Solution de chlorure d'aluminium. — *Préparation des solutions titrées.* — Nous avons préparé les solutions par attaque de fils d'aluminium raffiné (pureté dépassant 99,99 o/o d'aluminium) par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Le métal très pur est difficile à attaquer. On facilite son oxydation en ajoutant de petites quantités d'eau oxygénée au cours de l'attaque.

Nous avons déterminé dans cette solution :

— Le titre en ions aluminium par gravimétrie à l'état Al_2O_3 (1).

— L'acidité libre (voir (56) et p. 22).

Nous avons ainsi préparé une solution 1,000 M et par dilution, des solutions 0,1000 M et 0,01000 M.

Courbe de neutralisation par la soude. — La réaction de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium puis sa redissolution par la soude ont lieu schématiquement suivant :

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3}\,; \qquad Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

L'étude potentiométrique de la réaction consiste à tracer une courbe du *p*H en fonction de la quantité de soude ajoutée dans la liqueur (2) (3) (4).

A titre d'exemple, la courbe obtenue par action de la soude 0,0959 N sur 100 cm³ de solution contenant 10 cm³ de chlorure d'aluminium 0,1000 M est représentée figure 1.

La courbe se décompose en trois parties :

1. Partie AC située avant le palier de précipitation. Ce morceau de courbe correspond à la neutralisation de l'acide fort contenu dans la solution $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ et au commencement de la neutralisation des ions Al^{3+} aq.

Voyons de façon plus précise comment on peut interpréter la partie BC de la courbe.

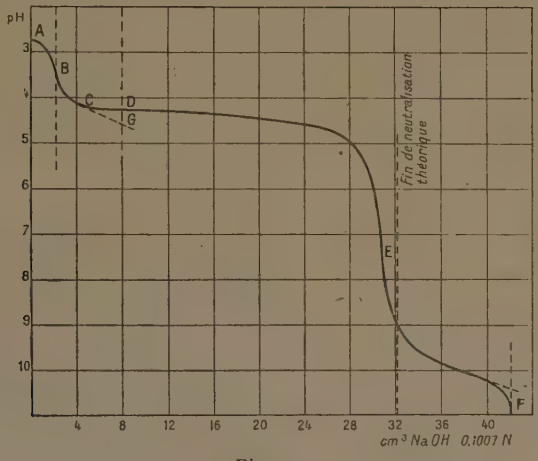


Fig. 1.

Les ions aluminium sont des triacides faibles qui donnent lieu aux équilibres suivants :

$$[Al(OH)_3]H_3^{3+} \rightleftarrows [Al(OH)_3]H_2^{2+} + H^+ \qquad K_1$$
$$[Al(OH)_3]H_2^{2+} \rightleftarrows [Al(OH)_3]H^+ + H^+ \qquad K_2$$
$$[Al(OH)_3]H^+ \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+ \qquad K_3$$

K_1, K_2, K_3 étant respectivement les constantes d'acidité des trois acides $[Al(OH)_3]H_3^{3+}$; $[Al(OH)_3]H_2^{2+}$; $[Al(OH)_3]H^+$ (Nous écrivons plus simplement Al^{3+} ; $Al(OH)^{++}$; $Al(OH)_2^+$ ou AlO^+).

Si les réactions acidimétriques étaient les seules existantes, la neutralisation par la soude devrait donner, en fonction du *p*H, une courbe ayant l'aspect suivant :

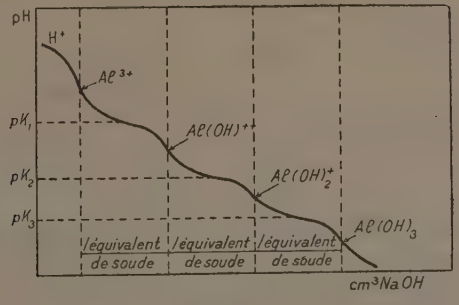


Fig. 2.

Remarques. — D'après la théorie de Brönsted, l'ion aluminium est un acide parce qu'il peut céder des protons. Nous devons par suite considérer une trihydratation de l'ion pour expliquer les fonctions acides.

— Nous verrons que la constante K_1 a pour valeur approchée $K_1 = 10^{-4,6}$. En conséquence, les trois acidités sont faibles.

S'il se formait seulement l'hydroxyde $Al(OH)_3$ peu soluble, la courbe devrait se raccorder au palier par un point anguleux. Nous aurions la courbe suivante :

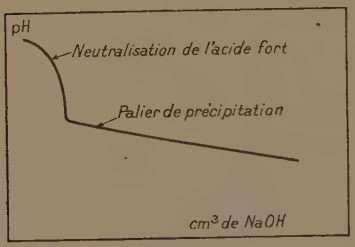


Fig. 3.

Pratiquement les deux phénomènes ont lieu. On neutralise d'abord partiellement les ions Al^{3+} aq de B à C :

$$Al^{3+}\,aq + OH^- \rightarrow Al(OH)^{++}\,aq.$$

En C la solution est saturée d'hydroxyde $Al(OH)_3$ et le palier CD de précipitation s'amorce (fig. 1, p. 3).

Remarques. — Les ions $Al(OH)^{++}$ et $Al(OH)_2^+$ (ou AlO^+) peuvent, en principe, former des composés peu solubles avec les anions de la solution. Ce serait des sels basiques d'aluminium. Nous n'avons pas rencontré ces composés avec l'aluminium (5) à (12). Pour les précipiter, il faut en général agir avec des solu ions concentrées. Nous verrons ultérieurement des fluorures basiques d'indium (p. 73).

— Il est possible d'avoir une valeur approximative de la constante d'acidité K_1 du couple $Al^{3+}/Al(OH)^{++}$.

1° Au point B (fig. 1) l'aluminium est presque quantitativement sous forme d'ions aluminium. Dans les conditions expérimentales de la figure 1, nous avons en B : $pH = 3,3$ et $|\,Al^{3+}\,| = 10^{-2}$. Le pH d'une solution d'acide faible est calculable par la formule :

$$pH = \frac{1}{2}pK - \frac{1}{2}\log c, \text{ d'où ici } 3,3 = \frac{1}{2}pK_1 + 1, \text{ d'où } pK_1 = 4,6\,(5_1).$$

Cette détermination est légèrement faussée pour deux raisons :

— La différence des forces des deux acides (H_3O^+ et Al^{3+} aq) n'est pas suffisante pour donner à cette concentration un point équivalent net.

— La véritable concentration des ions aluminium est plus petite que celle indiquée à cause des complexes chlorhydriques (le pK_1 est donc légèrement supérieur à 4,6).

2° Le palier de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est situé

au-dessus de la courbe de neutralisation de l'acide Al^{3+} aq. Le pK_1 correspondant au point G (mélange équimoléculaire des ions aluminium et $Al(OH)^{++}$) est plus grand que le pH du point D correspondant au palier de précipitation. En conséquence $pK_1 > 4{,}3$ (fig. 1).

Les deux résultats sont compatibles.

2. Palier de précipitation CDE.

Ce palier est déformé par la présence des ions $Al(OH)^{++}$ et AlO^{+}. Pendant la précipitation, nous avons simultanément les équilibres :

$$s = |Al^{3+}| \cdot |OH^-|^3 = 10^{-33,3} \quad \text{et} \quad \frac{|Al(OH)^{++}| \cdot |H^+|}{|Al^{3+}|} = K_1 = 10^{-4,6}$$

d'où en multipliant membre à membre :

$$|Al(OH)^{++}| \cdot |H^+| \cdot |OH^-|^3 = 10^{-38,4} \quad \text{or} \quad |H^+| \cdot |OH^-| = 10^{-14,2}$$

d'où : $|Al(OH)^{++}| \cdot |OH^-|^2 = 10^{-24,2}$ et $\dfrac{|Al(OH)^{++}|}{|H^+|^2} = 10^{4,2}$.

Ces formules nous permettent pour chaque pH de calculer les teneurs de la solution en ions $Al(OH)^{++}$ et les valeurs du rapport $\dfrac{|Al(OH)^{++}|}{|Al^{3+}|}$. Nous rassemblons les résultats dans le tableau I.

TABLEAU I

pH	$\lvert Al(OH)^{++}\rvert$	$\dfrac{\lvert Al(OH)^{++}\rvert}{\lvert Al^{3+}\rvert}$
4	$10^{-3,8}$	$10^{-0,6}$
5	$10^{-5,8}$	$10^{+0,4}$
6	$10^{-7,8}$	$10^{+1,4}$

Nous voyons que :

— La quantité absolue d'ions $Al(OH)^{++}$ diminue quand le pH augmente (c'est-à-dire quand nous décrivons la courbe de précipitation).

— Le rapport $\dfrac{|Al(OH)^{++}|}{|Al^{3+}|}$ augmente quand le pH croît.

3. Redissolution de l'hydroxyde en aluminate de E à F :

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

Nos expériences ont amené les remarques suivantes :

— Avant la précipitation, il est nécessaire d'attendre un temps suffisant entre les diverses adjonctions de soude car l'hydroxyde

formé au point d'impact des gouttes se redissout lentement. Le *p*H augmente en conséquence pendant quelques minutes (quelquefois 15 minutes).

— Pendant la précipitation on peut opérer plus rapidement car la soude est utilisée et l'hydroxyde ne se redissout pas.

— Pendant la redissolution, il faut à nouveau faire le dosage très lentement, car la dissolution de l'hydroxyde est lente, et le *p*H décroît pendant quelques minutes. La non-observation de ces précautions rend la courbe parfaitement illusoire.

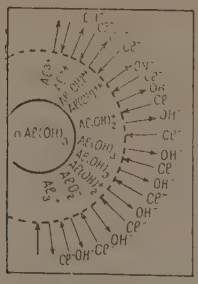
Influence de certains ions sur la précipitation. — La fin de précipitation de $Al(OH)_3$ a lieu avant que la quantité de soude théoriquement nécessaire soit utilisée (voir fig. 1, p. 3).

Deux phénomènes expliquent cette anomalie :

— Les ions chlorhydriques complexent légèrement les ions aluminium. Lorsqu'il reste très peu d'ions aluminium en solution, les complexes deviennent stables car le rapport $\frac{(Cl^-)}{(Al^{3+} \text{ en solution})}$ devient grand, et la courbe de précipitation est déformée. Nous examinerons ultérieurement cette déformation avec les complexes oxaliques (p. 24).

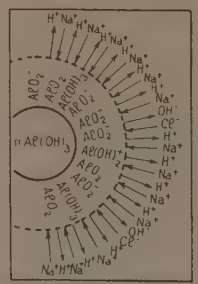
— Il se produit sur les particules colloïdales d'hydroxyde des adsorptions sélectives qui viennent perturber le dosage. Nicolsky et Paramonova (2) interprètent les faits en admettant que les micelles d'hydroxyde formées adsorbent en milieu acide des ions Al^{3+}, $Al(OH)^{++}$, $Al(OH)_2^+$, qui les chargent positivement. Dans le champ ainsi créé il se concentre des ions électronégatifs tels que SO_4^{--}, Cl^-, OH^- qui rendent finalement l'ensemble neutre L'équilibre établi à chaque *p*H est statistique et de constants échanges ont lieu entre les micelles et la solution. En milieu alcalin on a surtout adsorption de AlO_2^- et très peu des autres ions.

Schématiquement, nous pouvons représenter les micelles de la façon suivante :



Milieu acide.

Fig. 4.



Milieu alcalin.

Fig. 5.

Cette théorie explique en particulier :

1° Que les dosages soient plus mauvais en milieu sulfurique que chlorhydrique (les ions polyvalents sont plus adsorbés (13) (14)).

2° Que la dilution améliore le dosage par déplacement de l'équilibre.

Pour essayer de confirmer et d'appliquer cette théorie, nous avons pensé ajouter à la solution des ions qui, adsorbés à la surface du colloïde, en éloigneraient les ions perturbants.

L'action des cations n'a donné aucun résultat, quelle que soit leur valence. Il est pratiquement impossible d'agir autrement que par diminution de leur concentration, par dilution par exemple.

Lorsqu'on ajoute des sels dans la solution en quantité suffisante, on observe un effet de sel très net qui déplace le palier de précipitation vers les *p*H plus acides.

Remarque. — Le précipité d'hydroxyde ayant adsorbé des ions peut être filtré. Il a alors la composition suivante :

$$m\mathrm{Al(OH)_3} \mid n\mathrm{Al^{3+}} \,;\, 3n\mathrm{Cl^-} \qquad \text{ou} \qquad m\mathrm{Al(OH)_3},\ n\mathrm{AlCl_3}$$

m est grand par rapport à n. Les valeurs de m et n dépendent des conditions de la précipitation et de la composition des solutions. Ces composés sont des mélanges et non des sels basiques. Quelques auteurs (H. T. S. Britton (4) en particulier) ont déterminé la composition de certains de ces mélanges.

Influence de la dilution sur la précipitation. — Nous avons étudié la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium dans des solutions de plus en plus diluées (M/10, M/100, M/1 000).

Le dosage est optimum pour les solutions M/10; il est beaucoup moins net pour les solutions M/1 000.

Nicolsky et Paramonova (2) ont montré empiriquement que le *p*H du point équivalent théorique peut être déterminé en fonction de la concentration par la formule : $p\mathrm{H} = 0{,}90 \log c + 10{,}5$.

Nous avons vérifié qu'avec les constantes données, le *p*H du point équivalent n'est pas déterminé convenablement sur nos courbes. Néanmoins, lors des dilutions successives M/10, M/100, M/1 000, le *p*H du point équivalent baisse environ de 0,9 unité de *p*H à chaque fois conformément à la formule logarithmique proposée.

Il semble préférable, par exemple en vue de dosages, de supprimer l'adsorption et de ramener le point équivalent à sa place normale, plutôt que de chercher par des formules empiriques à le situer sur la courbe.

II. — Solution sulfurique de sulfate d'aluminium. — *Préparation des solutions titrées.* — Nous avons utilisé pour la préparation et le titrage des solutions le même mode opératoire que dans le cas des

chlorures. Nous avons ainsi préparé une solution 0,378 M en ion aluminium, et par dilution, des solutions 0,0378 M et 0,00378 M.

Courbes de neutralisation par la soude. — Comme pour les solutions de chlorure, les courbes indiquent un point d'inflexion correspondant à la fin de précipitation, pour une quantité insuffisante de soude (fig. 6).

Ici l'erreur est beaucoup plus importante et atteint normalement 10 o/o. Ces résultats sont conformes aux lois de l'adsorption (les ions sont d'autant plus adsorbés que leur valence est plus grande (13) (14)).

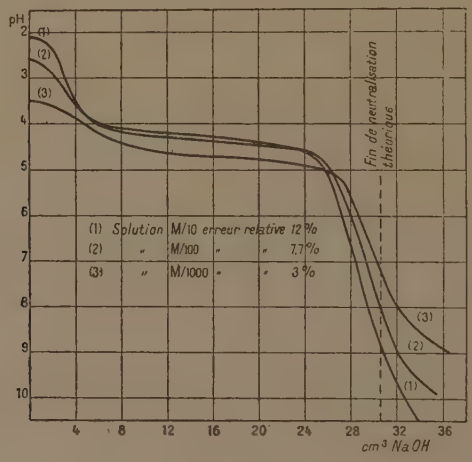


Fig. 6.

Influence de la dilution sur la précipitation. — Nous avons fait des essais avec des solutions environ M/10, M/100, M/1 000. Les résultats étaient d'autant meilleurs que la dilution était plus grande. Pour les trois solutions précédentes, les erreurs relatives ont été respectivement de 15 o/o, 7,7 o/o, 3 o/o. Pour les solutions M/1 000, les courbes deviennent moins précises et le point d'inflexion difficile à situer (fig. 6).

De toute façon, l'amélioration nette des résultats s'explique par les phénomènes d'adsorption (13) (14).

III. — Solution perchlorique de perchlorate d'aluminium. — Nous avons exécuté des dosages potentiométriques avec des solutions de perchlorate d'aluminium. Nous avons utilisé cet anion car, contrairement aux chlorures et sulfates, il donne avec l'ion Al^{3+} moins

de phénomènes secondaires accompagnant la précipitation de l'hydroxyde.

Les solutions ont été préparées et titrées de la même façon que les précédentes.

Courbe de neutralisation par la soude. — Les courbes potentiométriques tracées nous indiquent que, pour des concentrations analogues, les solutions perchloriques donnent des précipités un peu

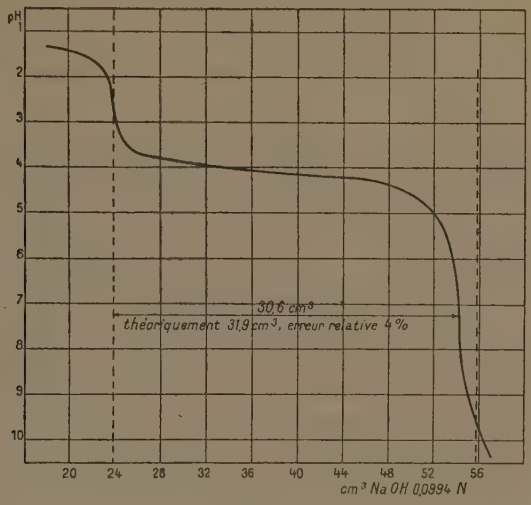


Fig. 7.

plus conformes à la théorie que les solutions de chlorures. Par exemple, pour des solutions environ M/100 de $(ClO_4)_3Al$ et de Cl_3Al, les erreurs relatives sont respectivement 4 et 5,3 o/o.

IV. — Vieillissement de l'hydroxyde d'aluminium. — Les précipités d'hydroxydes métalliques, d'abord colloïdaux, évoluent généralement dans la liqueur-mère en faisant disparaître les petites particules beaucoup plus solubles au profit des autres. Un tel vieillissement correspondant à une variation de solubilité entraîne une variation de *p*H qui peut troubler les mesures potentiométriques.

L'étude de l'évolution du précipité en fonction du temps est gênée par l'action lente et progressive de la soude qui fait elle aussi varier le *p*H. Lors des mesures potentiométriques, on ne peut observer que la résultante de ces deux actions.

Néanmoins, si une évolution du précipité a lieu, elle doit se pour-

suivre bien après que la soude a fini d'agir. Nous basant sur cette remarque, nous avons réalisé l'expérience suivante :

Une solution de $(ClO_4)_3Al$ fut amenée au pH 4,22 correspondant à peu près au milieu du palier de précipitation par une quantité de soude convenable. La mesure du pH qui fut effectuée 5 minutes et 24 heures après cette opération, passa de 4,22 à 4,23.

L'identité des résultats montre que, dans ces conditions, l'hydroxyde n'évolue pas, ou si peu que cette action est limitée aux quelques premières minutes qui suivent la précipitation.

En conséquence, on peut considérer que l'hydroxyde n'évolue pas en milieu acide. Il en est autrement en milieu alcalin, car les produits de solubilité diminuent avec le temps, et les redissolutions deviennent ensuite très pénibles.

V. — Produit de solubilité. — Si la précipitation s'effectuait conformément à la réaction $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3}$, le produit de solubilité de l'hydroxyde $s = |Al^{3+}| \cdot |OH^-|^3$, devrait rester constant sur tout le palier. Nos déterminations montrent qu'il n'en est pas ainsi.

Pratiquement, nous savons que l'aluminium en solution existe en partie à l'état d'ions $Al(OH)^{++}$ et $Al(OH)_2^+$. Nous pouvons calculer l'erreur commise sur le produit de solubilité en C (fig. 1, p. 3) lorsque l'hydroxyde commence à précipiter.

Au point C nous avons ajouté 2/3o de la soude nécessaire à la précipitation totale. Si nous précipitions directement l'hydroxyde nous aurions $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3}$, la concentration des ions aluminium libres passerait de x à $x - \frac{2x}{30} = \frac{28}{30}x$.

En fait, nous neutralisons la première acidité de l'ion aluminium $Al^{3+} + OH^- \rightarrow Al(OH)^{++}$. La concentration des ions aluminium diminue trois fois plus que précédemment, elle passe de x à $x - \frac{2x}{10} = \frac{8}{10}x$.

Le nouveau produit de solubilité s' est égal à :

$$s' = \frac{s \times \frac{8}{10}}{\frac{28}{30}} = s \times 10^{-0,05}.$$

Cette correction est négligeable. L'erreur commise sur le produit de solubilité est d'autant plus grande que le rapport $\frac{|Al(OH)^{++}|}{|Al^{3+}|}$ est plus grand. Pour avoir la meilleure détermination nous avons avan-

tage à nous placer le plus près possible du point de début de précipitation, c'est-à-dire en C (fig. 1, p. 3).

Détermination du produit de solubilité. — Pour avoir $s = |Al^{3+}| . |OH^-|^3$, il suffit de connaître $|Al^{3+}|$ et $|OH^-|$.

Détermination de $|OH^-|$. — La connaissance du pH donne facilement $|OH^-|$. Nous avons en effet à 18°, température de nos expériences :

$$|OH^-| . |H^+| = 10^{-14,2}.$$

Exemple : si $p\mathrm{H} = 4,8$:

$$|H^+| = 10^{-4,8} \quad \text{et} \quad |OH^-| = 10^{-9,4}.$$

Détermination de $|Al^{3+}|$. — Nous connaissons $|Al^{3+}|$ avant toute précipitation. En supposant que nous ayons stricte application de la réaction $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)^3}$, nous pouvons, après neutralisation de l'acide libre, connaître, par le volume de soude versé, la quantité d'hydroxyde précipité. On en déduit immédiatement la concentration des ions aluminium restants.

Dans le calcul de $s = |Al^{3+}| . |OH^-|^3$, on doit se servir des activités (elles dépendent de la concentration des ions présents et de leur valence).

L'activité d'un ion est donnée par la formule $a_i = f_i c_i$ dans laquelle a_i est l'activité de l'ion i ; C_i sa concentration ; f_i son coefficient d'activité.

Pour calculer ces coefficients, nous utilisons les formules suivantes :

$$\mu = 0,5(C_1V_1^2 + C_2V_2^2 + \ldots + C_nV_n^2)$$

si $\mu < 0,02$ $\quad \log f_i = -0,5 . V_i^2 . \sqrt{\mu}$

si $\mu < 0,2$ $\quad \log f_i = \dfrac{-0,5\ V_i^2 . \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 . \sqrt{\mu} . R_i . 10^8}$

dans lesquelles : V_i est la valence de l'ion i ; R_i son rayon (en cm) et μ la force ionique de la solution.

Nous avons pris pour rayons des ions les valeurs suivantes :

$$R_{Al^{3+}} = 1,4 . 10^{-8}\ \text{cm.} ; R_{H^+} = R_{OH^-} = R_{C_2O_4^{--}} = R_{F^-} = 2,0 . 10^{-8}\ \text{cm.}$$

Nous avons appliqué ces formules au calcul des produits de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium pour les solutions de perchlorate, de chlorure et de sulfate, à différentes concentrations.

Nous résumons les résultats dans le tableau suivant (voir un exemple de calcul, p. 77).

Tableau II

$\mid Al^{3+} \mid$ . . .	N/300	N/30	N/3
ClO_4^-		$10^{-34,0}$	$10^{-33,9}$
Cl^-	$10^{-33,9}$	$10^{-33,8}$	$10^{-33,7}$
SO_4^{--}	$10^{-33,3}$	$10^{-33,1}$	$10^{-33,0}$

Nous pouvons tirer de ce tableau les trois conclusions suivantes :

— Les solutions de chlorures et de sulfates sont légèrement complexées. Le complexe sulfurique est plus stable que le complexe chlorhydrique.

— Pour une solution donnée, le complexe est d'autant plus stable que la concentration en ions complexants est plus grande.

Nous aurons l'occasion de compléter ce tableau avec d'autres complexes beaucoup plus stables.

— Le produit de solubilité vrai est voisin de $s = 10^{-34,0}$. Nous utiliserons généralement le produit de solubilité apparent $s = 10^{-33,8}$ correspondant aux solutions de chlorure N/3o et qui tient compte de l'action complexante des ions chlorhydriques.

Produit de solubilité en milieu alcalin. — La dissolution de l'hydroxyde en milieu alcalin s'effectue conformément à la réaction $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$, et l'on a : $\mid AlO_2^- \mid . \mid H^+ \mid = s$. s est difficile à atteindre, car l'hydroxyde vieillit rapidement en milieu alcalin et la solubilité varie. Nous avons calculé $s = 10^{-13}$.

Ces résultats sont en accord avec les déterminations antérieures.

Kolthoff (15) $\mid AlO_2^- \mid . \mid H^+ \mid = 10^{-12,4}$ à 15°.
Slade (16) $\mid AlO_2^- \mid . \mid H^+ \mid = 10^{-15}$ à 18°.
Remy et Kuhlmann (17) $\mid AlO_2^- \mid . \mid H^+ \mid = 10^{-17,4}$ à 18°.
Heyrovsky (18) $\mid Al^{3+} \mid . \mid OH^- \mid^3 = 10^{-33}$.
R. Fricke (19) $\mid AlO_2^- \mid . \mid H^+ \mid = 10^{-13}$ à 10^{-14}.

VI. — Dosage acidimétrique de l'ion Al^{3+}. — *Généralités sur les dosages des ions aluminium.* — On connaît actuellement un grand nombre de dosages de l'ion Al^{3+} en solution aqueuse. La multiplicité et la diversité de ces méthodes montrent la difficulté du problème, et qu'aucune n'est, semble-t-il, satisfaisante. Pratiquement, les

recherches dans ce domaine ont amené les deux conclusions suivantes :

a) La méthode la plus précise et la plus fidèle de dosage de l'ion Al^{3+} en solution aqueuse est la gravimétrie. Les conditions expérimentales de la précipitation ont été très bien étudiées, et tous les auteurs sont maintenant d'accord sur le protocole des manipulations. On peut obtenir une erreur relative inférieure à 0,2 o/o.

La méthode ne s'est révélée suffisante ni dans la pratique industrielle, ni dans les laboratoires de recherches, car elle présente, en particulier l'inconvénient d'être très longue.

La méthode à l'oxinate, souvent utilisée, est aussi trop longue.

b) Aucune autre méthode n'étant parfaitement sûre, on a mis au point pour chaque problème particulier des méthodes acidimétriques empiriques qui permettent de doser approximativement mais rapidement des séries de solutions de compositions à peu près connues. Ces méthodes introduisent souvent des erreurs systématiques dans les résultats, et perdent toute valeur lorsque la composition des liqueurs analysées varie notablement.

De toutes les volumétries proposées, les acidimétries semblent les plus sérieuses pour l'analyse des solutions assez concentrées (de l'ordre de M/10). Elles consistent à précipiter d'une solution d'ions aluminium l'hydroxyde $Al(OH)_3$ par la soude. On note le début et la fin de précipitation de l'hydroxyde par des indicateurs acidimétriques. La soude utilisée pour précipiter $Al(OH)_3$ donne immédiatement le titre en ions aluminium.

Dosages acidimétriques utilisant deux indicateurs. — En principe, les méthodes proposées (voir 19 à 37) utilisent deux indicateurs virant au début et à la fin de la précipitation de l'hydroxyde.

Ces volumétries ne sont pas satisfaisantes car :

— La variation de *p*H qui suit la neutralisation de l'acidité libre n'est pas suffisante et le virage des indicateurs manque de netteté.

— Le point d'inflexion qui suit la précipitation de l'hydroxyde est décalé par rapport au point équivalent théorique (complexes et adsorption). Le repérage de ce point par un indicateur est donc incorrect.

Les auteurs choisissent en conséquence des indicateurs arbitraires dont l'intervalle de virage correspond sensiblement aux ions aluminium présents.

Cette méthode donne des résultats qui ne sont ni précis ni fidèles. Les couples d'indicateurs utilisés, quoique très variés, ne s'éloignent pas sensiblement du couple type : hélianthine-phtaléine du phénol.

On peut rendre ces méthodes un peu plus précises en choisissant sur la courbe potentiométrique des indicateurs sensiblement convenables, de virages nets, et en comparant la couleur de la solution au cours du dosage à des teintes étalons ou à une échelle de teintes.

On peut enfin choisir sur la courbe potentiométrique les deux points d'inflexion qui donnent le maximum de précision, et faire une correction qui aura été déterminée à l'avance.

Dans les conditions optima d'un dosage en série, ces méthodes donnent des résultats à 1 o/o près.

En vue de mettre au point un dosage acidimétrique, nous avons essayé d'améliorer la précipitation de l'hydroxyde.

1° *Précipitation de l'hydroxyde à différentes températures.* — Toutes les expériences précédentes ont été effectuées au voisinage de 18°. Nous avons complété nos observations par des potentiométries à 40°.

Ces expériences nous ont donné une précision comparable à celle des essais à 18° ; cependant l'équilibre de la solution vis-à-vis des ions OH^- ajoutés était beaucoup plus rapide à obtenir (augmentation des vitesses de réaction).

2° *Diminution de l'adsorption.* — Si l'hypothèse de l'adsorption, telle que nous l'avons exposée (p. 6) est exacte, nous devons avoir

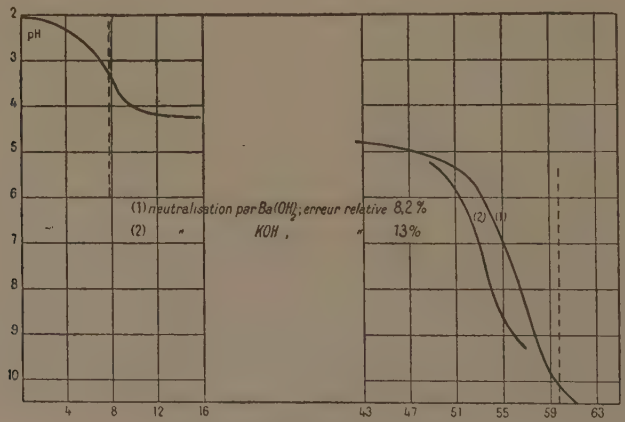


Fig. 8.

une amélioration des résultats par diminution de la concentration des ions adsorbés, par dilution par exemple.

Les solutions de sulfate ont confirmé ce point de vue (fig. 6, p. 8).

Nous avons alors pensé enlever les ions perturbants en les associant à des composés peu solubles comme le perchlorate de potassium (dosage de $(ClO_4)_3Al$ par KOH) ou le sulfate de baryum (dosage de $(SO_4)_3Al_2$ par $Ba(OH)_2$).

Pratiquement ClO_4K est assez soluble (0,15 ion K^+ par litre) pour que les résultats ne soient pas nets et seules les expériences avec SO_4Ba ont été retenues.

Le sulfate de baryum étant très peu soluble ($s = 10^{-10}$), les ions sulfuriques disparaissent de la solution au cours du titrage. Au point équivalent, il ne doit plus rester sensiblement d'ions sulfuriques libres et l'adsorption doit fortement diminuer.

Nous reproduisons sur la figure 8 les dosages de deux solutions de sulfate d'aluminium par des solutions de soude et de baryte de même normalité.

Nous voyons que l'erreur relative passe de 13 à 8,2 o/o, confirmant ainsi au moins qualitativement l'hypothèse de l'adsorption.

Nos expériences confirment celles de I. M. Kolthoff (24) et de Erlenmeyer et Lowenstein (25), qui diminuaient les phénomènes d'adsorption par précipitation des ions sulfuriques par le chlorure de baryum. Néanmoins, ils ne résolvaient pas complètement le problème puisqu'ils remplaçaient quantitativement les ions sulfuriques par des ions chlorhydriques.

3° *Destruction des composés d'adsorption.* — Les composés d'adsorption peuvent être détruits quantitativement en ajoutant un petit excès de soude. On a avantage à effectuer la réaction à chaud, car la vitesse de réaction est beaucoup plus grande, et l'hydroxyde précipité évolue rapidement. Dans les dosages, on titre la soude en excès à chaud par l'acide chlorhydrique : l'adsorption n'a plus lieu.

Dosage acidimétrique proposé (43). — Nous dosons d'abord l'acidité libre puis l'acidité totale (acidité libre + précipitation de l'hydroxyde $Al(OH)_3$).

Acidité libre. — Les ions aluminium sont complexés soit par les oxalates, soit par les fluorures. Le point équivalent devient très net et le dosage est possible à 0,2 o/o près.

Acidité totale. — On titre par la soude jusqu'à fin de précipitation de l'hydroxyde ; on ajoute un excès de soude à chaud et on titre en retour par l'acide chlorhydrique.

On obtient un résultat à 0,2 o/o près en arrêtant le dosage d'une solution M/100 par la soude N/10 à *p*H 7,0. On y arrive pratiquement en utilisant le bleu de bromothymol et échelle de teintes.

Hydroxydes de gallium et d'indium

L'aluminium, le gallium et l'indium appartiennent au 3e groupe de la classification périodique des éléments :

Ces trois éléments ont, en conséquence, un grand nombre de propriétés voisines.

Il existe cependant des différences profondes entre les structures électroniques et les propriétés des ions de l'aluminium d'une part, et du gallium et de l'indium d'autre part.

I. — Préparation des solutions — Les solutions de gallium et d'indium ont été préparées par dissolution des métaux purs dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud. Pour faciliter l'attaque et obtenir directement les sels trivalents, nous avons ajouté une petite quantité d'eau oxygénée. Dans ces conditions, le gallium fond et se rassemble en une petite sphère qui se dissout très lentement. L'indium s'attaque plus rapidement.

Nous avons ainsi préparé une solution 0,0630 M de chlorure de gallium et une solution 0,0970 M de chlorure d'indium.

Les deux solutions contenaient un léger excès d'acide chlorhydrique libre.

Les solutions de gallium et d'indium ont été titrées par gravimétrie des oxydes Ga_2O_3 et In_2O_3. Le mode opératoire utilisé était le même que celui du dosage gravimétrique de l'aluminium (1). Toutefois l'hydroxyde de gallium se redissout à *p*H 10. Il est indispensable d'arrêter l'addition d'ammoniaque à *p*H 6,5 c'est-à-dire au début du virage du bleu de bromothymol. Il est utile de vérifier dans le filtrat qu'il ne reste plus de gallium.

A partir de 900° les oxydes In_2O_3 et Ga_2O_3 se subliment et se transforment en oxydes In_3O_4 et Ga_3O_4. Pour ces raisons, il ne faut pas calciner les hydroxydes au-dessus de 800°. Les oxydes calcinés ne sont pas hygroscopiques.

Remarque. — Nous disposions de 2 g. de gallium pour préparer nos solutions. Nous avons dû le récupérer plusieurs fois. Pratiquement nous avons collecté dans un flacon toutes les liqueurs contenant des ions gallium ; elles contenaient en outre des ions oxaliques, fluorhydriques, oxinates et des cations alcalins.

Ces solutions étaient acidifiées et évaporées à petit volume. Les matières organiques étaient oxydées par du permanganate. L'hydroxyde de gallium était ensuite précipité deux fois par l'ammoniaque à *p*H 7 (*p*H contrôlé à l'électrode de verre). Le précipité filtré et lavé était redissous dans un léger excès d'acide chlorhydrique dilué et chaud.

II. — Neutralisation des solutions acides de gallium et d'indium par la soude. — Lorsqu'on ajoute de la soude dans des solutions acides d'ions gallium ou indium, il précipite les hydroxydes $Ga(OH)_3$ ou $In(OH)_3$.

1. — *Neutralisation du chlorure de gallium.* — Neutralisons par de la soude 0,0964 N, une solution de chlorure de gallium contenant 10 cm³ de Cl_3Ga 0,0630 M, et 80 cm³ d'eau distillée et bouillie.

Nous pouvons tracer la courbe donnant le *p*H en fonction du nombre de centimètres cubes de soude ajoutée (fig. 9). Cette courbe se décompose en plusieurs parties :

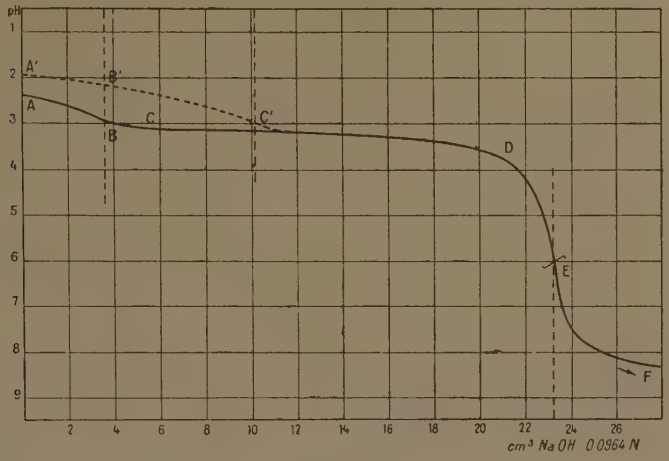


Fig. 9.

— De A à B nous neutralisons l'acide libre en excès par rapport au gallium :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O.$$

— De B à C nous commençons à neutraliser la première acidité de l'ion gallium (38) (39) :

$$Ga^{3+}\ aq + OH^- \rightarrow Ga(OH)^{++} + H_2O.$$

— En C le produit de solubilité $s = |\ Ga^{3+}\ |\ .\ |\ OH^-\ |^3$ est atteint et l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ commence à précipiter.

— De C à E précipitation de l'hydroxyde :

$$Ga(OH)^{++}\ aq + 2OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Ga(OH)_3} + 2H_2O.$$

— En E, la précipitation est terminée. Le point équivalent expérimental est confondu avec le point équivalent théorique. La précipitation de tout le gallium s'effectue pour trois équivalents de soude.

En conséquence, pour le gallium, et à cette concentration, il n'y a pas formation de composés d'adsorption comme nous l'avions observé pour l'aluminium.

— De E à F, nous avons redissolution de l'hydroxyde dans la soude :

$$Ga(OH)_3 + OH^- \rightarrow GaO_2^- + 2H_2O.$$

La dissolution s'effectue avec un équivalent de soude pour un équivalent de gallium initial.

— En F, l'hydroxyde est complètement redissous.

Au delà de F, nous décrivons la courbe du *p*H dû à la soude en excès.

Remarques. — Les accidents de la courbe ne nous permettent pas de déterminer la quantité d'acide libre présente à côté des ions Ga^{3+} dans la solution initiale.

Nous avons titré cette acidité en complexant les ions Ga^{3+} par les oxalates (voir p. 34).

— La redissolution de l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ en milieu alcalin est difficile, car le précipité vieillit rapidement. Nous avons, en conséquence, tracé cette partie de courbe en partant du milieu alcalin, en neutralisant le gallate par de l'acide chlorhydrique titré.

— Certains auteurs ont observé la précipitation de sels basiques de gallium (40) (41) (42). Les sels basiques sont généralement assez solubles. Leur précipitation dépend des concentrations des solutions. En solution diluée, les sels basiques ne se forment pas, et par suite ne gênent pas la précipitation des autres corps peu solubles, tel que l'hydroxyde. Le chlorure basique de gallium, GaOCl par exemple, ne peut précipiter qu'en solution concentrée (42). Le sulfate basique moins soluble précipite déjà en solution M/100.

— Le *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ nous permet de calculer son produit de solubilité.

Nous avons :

$$| Ga^{3+} | . | OH^- |^3 = 10^{-36,5}.$$

II. — *Neutralisation du chlorure de gallium après ébullition.* — Si nous faisons bouillir quelques minutes la solution précédente de chlorure de gallium, nous n'obtenons plus, après refroidissement, la courbe de neutralisation ABCDE. Par addition de soude nous décrivons la courbe A'B'C'DE (fig. 9, p. 17).

Cette courbe possède les propriétés suivantes :

— Elle est reproductible à la précision des mesures près. La solution n'est pas stable et pratiquement après un repos de 3 jours la courbe de neutralisation se superpose à la courbe ABCDE.

— Elle est située en milieu plus acide que la courbe normale de neutralisation. La position du point A' en particulier nous permet de calculer la quantité d'acide qui est libérée dans la réaction.

Nous avons :

$$\text{en A' : } pH = 1,95 \qquad \text{en A : } pH = 2,40.$$

Il a donc été libéré :

$$10^{-1,95} - 10^{-2,40} \simeq 7,2 \times 10^{-3} \text{ ions } H^+ \text{ par litre.}$$

Dans notre solution, la concentration du gallium était de $7,0 \times 10^{-3}$ ions Ga^{3+} par litre. Il a donc été libéré dans la réaction un ion H^+ par ion gallium présent.

— Le point d'inflexion de la courbe est situé en C′ et non plus en C. Le décalage des deux points correspond d'ailleurs à une acidité de l'ion gallium.

Nous pouvons interpréter ces résultats de la manière suivante : par ébullition la solution de chlorure de gallium subit deux transformations.

— Elle libère un ion H^+ $\quad Ga^{3+}\ aq \rightarrow Ga(OH)^{++} + H^+$.

— La structure de l'ion $Ga(OH)^{++}$ change. Il peut par exemple se polymériser et se déshydrater.

Après refroidissement, l'ion $[Ga(OH)^{++}]_n$ subsiste en présence des ions H^+. En réalité il est instable et il redonne lentement :

$$Ga(OH)^{++} + H^+ \rightarrow Ga^{3+}\ aq.$$

Cette interprétation explique tous les phénomènes que nous avons observés.

Remarques. — La destruction de l'ion $Ga(OH)^{++}$ polymérisé est accélérée par les ions qui complexent l'ion gallium. Ainsi en présence d'ions oxaliques, l'ion $Ga(OH)^{++}$ est détruit en quelques heures.

— Nous n'avons pas rencontré ce phénomène avec les solutions d'ions aluminium ou indium.

III. — *Dosage acidimétrique des ions* Ga^{3+}. — Les ions Ga^{3+} forment avec les oxalates des complexes stables. Il est, en conséquence, possible de décrire un dosage acidimétrique des ions Ga^{3+} utilisant deux indicateurs, analogue au dosage des ions Al^{3+} (43).

En principe on dose successivement par la soude titrée :

— l'acidité libre en présence d'oxalate, en s'arrêtant à un *p*H déterminé avec un indicateur et une échelle de teintes (Pour le gallium *p*H : 6,75 avec indicateur et échelle de teintes au bleu de bromothymol) ;

— l'acidité totale en s'arrêtant à un *p*H déterminé avec un indicateur (Pour le gallium *p*H : 6,3 avec le bleu de bromothymol et échelle de teintes).

Remarque. — En solution chlorhydrique diluée M/100, l'absence de composés d'adsorption permet de doser l'acidité totale directement à froid sans titrage en retour (Le dosage en retour était indispensable avec l'aluminium).

IV. — *Neutralisation du chlorure d'indium.* — Neutralisons par de la soude 0,0964 M une solution de chlorure d'indium contenant 10 cm³ de chlorure d'indium 0,0970 M, et 70 cm³ d'eau distillée et bouillie.

Traçons, comme précédemment, la courbe donnant le *p*H en fonction du nombre de centimètres cubes de soude ajoutée (fig. 10) ; la courbe obtenue est très voisine de celle que l'on obtient avec le chlorure d'aluminium. Elle se décompose en plusieurs parties :

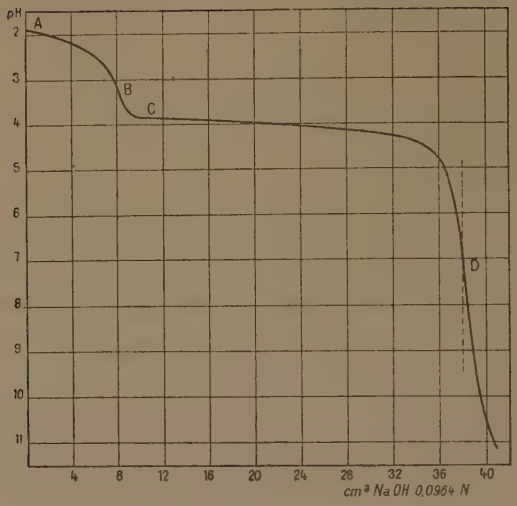


Fig. 10.

— De A à B, neutralisation de l'acide en excès par rapport à l'indium :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O.$$

— En B, nous avons en solution les ions In^{3+} (44).

— De B à C, commencement de neutralisation de la première acidité des ions In^{3+} aq :

$$In^{3+}\ aq + OH^- \rightarrow InOH^{++} + H_2O.$$

Le pK_1 du couple acide-base $In^{3+}aq/InOH^{++}$ est de l'ordre de 3,4 (45).

— En C, le produit de solubilité de l'hydroxyde $In(OH)_3$ est dépassé. La précipitation commence.

— De C à D, précipitation de l'hydroxyde $In(OH)_3$:

$$InOH^{++} + 2OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{In(OH)_3}.$$

— En D, la précipitation de l'hydroxyde est terminée. Le point équivalent théorique est confondu avec le point d'inflexion de notre courbe de neutralisation.

— Au delà de D, nous décrirons une courbe de pH voisine de celle due à la soude en excès. Même en milieu très alcalin (pH 14) l'hydroxyde $In(OH)_3$ ne se redissout pas sensiblement.

Nous avons les résultats suivants :

pH 13 solubilité 10^{-3} M ; pH 14 solubilité 4×10^{-3} M.

Remarques. — En milieu alcalin, l'hydroxyde $In(OH)_3$ est peptisé par formation de micelles négatives (46). Les solutions colloïdales obtenues ont souvent été confondues avec de véritables solutions provenant de la formation d'indate InO_2^- (47).

— Comme pour le gallium, nous n'avons pas observé de précipitation de sels basiques. En solution plus concentrée certains auteurs ont précipité des sulfates basiques (48).

— Le *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde d'indium permet de calculer son produit de solubilité.

Nous avons :

$$| In^{3+} | . | OH^- |^3 = 10^{-33,9}.$$

Nos résultats sont compatibles avec ceux des autres auteurs.

T. Moeller (46) $s = 10^{-33}$.
Oka (49) $s = 10^{-33}$.
Heyrovsky (50) $s = 10^{-33}$.

COMPLEXES OXALIQUES DES IONS Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}

Complexes oxaliques des ions aluminium

Lorsqu'à une solution d'un sel d'aluminium, on ajoute des ions oxaliques, l'activité des ions aluminium libres diminue. Les ions oxaliques complexent les ions aluminium.

Pour calculer l'activité des ions aluminium qui restent libres, nous pouvons utiliser le *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde. Nous savons, en effet, que cette précipitation est régie par les relations ioniques suivantes :

$$| Al^{3+} | . | OH^- |^3 = 10^{-33,8}; \qquad | H^+ | . | OH^- | = 10^{-14,2} \text{ à } 18^0$$

d'où :

$$| Al^{3+} | = 10^{8,8} . | H^+ |^3; \qquad pH = -\log | H^+ |$$
$$\log | Al^{3+} | = 8,8 - 3\,pH \text{ (voir tableau III, p. 23).}$$

Conditions expérimentales. — Dans chaque expérience, nous avons prélevé 10 cm³ d'une solution de chlorure d'aluminium, 0,1000 moléculaire, légèrement acide (acidité 0,0220 normale). Nous avons ajouté un volume connu d'une solution d'oxalate R. P. de concentration 0,200 moléculaire et dilué à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Nous avons ainsi préparé des solutions correspondant aux valeurs 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 30,4 du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$.

Dans certains cas, nous avons ajusté les forces ioniques des solutions par addition de chlorure de sodium en quantité calculée.

Les solutions étaient neutralisées par de la soude 0,1004 moléculaire. Le *p*H était mesuré au cours de la réaction à l'aide d'un potentio-*p*H-mètre à électrode de verre.

I. — Courbes de neutralisation des solutions de chlorure d'aluminium par la soude en présence d'oxalate. — Nous avons établi une famille de courbes de neutralisation (fig. 11 et 12) pour différentes valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$.

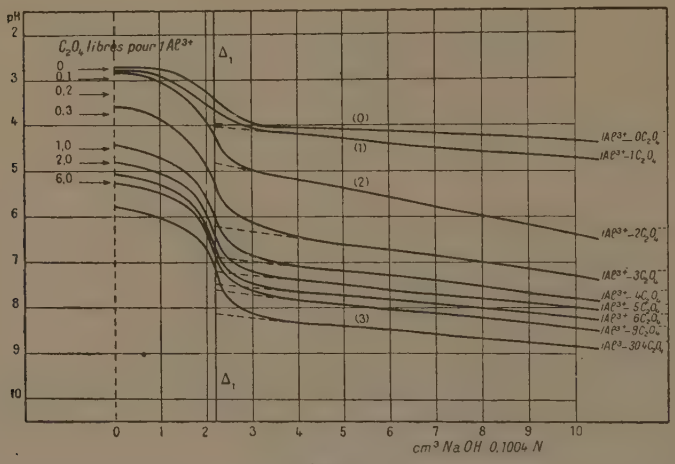


Fig. 11.

Considérons par exemple la courbe (1) (fig. 12).

Elle se décompose en plusieurs parties :

— De A à B, neutralisation de l'acidité libre.

— De B à C, formation des ions $Al(OH)^{++}$; $Al(OH)_2^{+}$ et peut-être aussi d'ions complexes basiques tels que $[Al(C_2O_4)_2OH, H_2O]^{--}$ (52).

— En C, le produit de solubilité $|Al^{3+}| \cdot |OH^-|^3 = 10^{-33,8}$ est atteint; l'hydroxyde commence à précipiter.

— De C à D, précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, et redissolution en aluminate.

Qualitativement, toutes les courbes de la figure 12 sont de ce type; elles sont d'autant plus déplacées vers les *p*H alcalins que le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ est plus grand.

Remarque. — La courbe (0) (fig. 12) représente la neutralisation des ions aluminium par la soude en l'absence d'oxalate.

p*H de début de précipitation.* — Le point de début de précipitation de l'hydroxyde est difficile à situer sur les courbes (fig. 11 et 12). Pratiquement, nous avons considéré que ce point était situé à l'intersection de la droite Δ_1 avec le prolongement du palier de précipitation. L'erreur commise sur le *p*H de début de précipitation est négligeable.

Les courbes de la figure et les équations $| Al^{3+} | . | OH^- |^3 = 10^{-33,8}$ et $| H^+ | . | OH^- | = 10^{-14,2}$ nous permettent de calculer l'activité des ions aluminium libres.

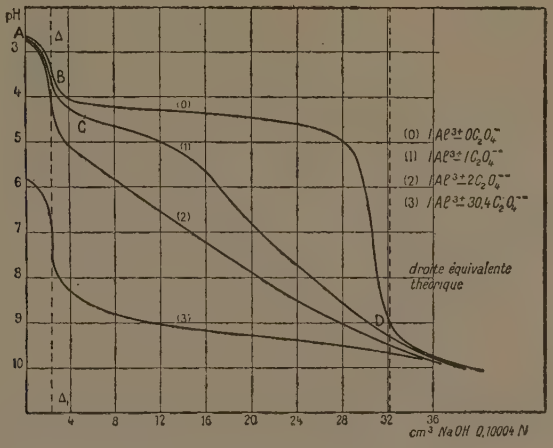


Fig. 12.

TABLEAU III

$\frac{(C_2O_4^{--})}{(Al^{3+})}$	0	1	2	3	4	5	6	9	30,4
*p*H de début de précipitation .	3,95	4,05	4,8	6,15	6,9	7,25	7,5	7,65	8,50
Activité des ions Al^{3+} libres. .	$10^{-3,0}$	$10^{-3,3}$	$10^{-5,55}$	$10^{-9,6}$	$10^{-11,85}$	$10^{-12,9}$	$10^{-13,65}$	$10^{-14,0}$	$10^{-16,7}$

Courbes théoriques et pratiques. — Les paliers de précipitation de l'hydroxyde sont inclinés. Leur pente peut s'expliquer simplement. Nous partons en effet au début de la précipitation d'un rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ bien déterminé.

Au cours de la précipitation de l'hydroxyde, la concentration des ions aluminium diminue progressivement dans la solution et le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium en solution)}}$ augmente. Les ions aluminium sont en conséquence complexés plus énergiquement, et la courbe de précipitation s'abaisse.

Si les *p*H de début de précipitation étaient bien déterminés pour les différentes valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ et que les résultats ne soient pas faussés par des réactions secondaires, nous pourrions prévoir complètement la forme des paliers de précipitation. Considérons, par exemple, la courbe obtenue pour le rapport initial $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 1$ (fig. 12, courbe (1)). Lorsque la moitié des ions aluminium est disparue de la solution sous forme d'hydroxyde, le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ prend la valeur 2. La solution à ce moment doit avoir le *p*H de début de précipitation de la courbe correspondant à $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 2$. Ce *p*H est déterminé sur la figure 11 (La différence des forces ioniques introduit une légère erreur).

Lorsque les 2/3 des ions aluminium sont disparus de la solution, nous avons $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 3$. Le *p*H de début de précipitation correspondant à ce nouveau rapport est aussi déterminé sur la figure 11.

En somme, la connaissance des *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium pour différentes valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ nous permet de construire point par point les courbes théoriques de précipitation (Nous représentons, figure 13, l'ensemble de ces courbes).

Les courbes expérimentales (fig. 12) et théoriques (fig. 13) ont qualitativement le même aspect.

Le palier le plus incliné correspond à la solution caractérisée par le rapport initial $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 2$.

Pour un rapport inférieur à 2, les courbes présentent un point d'inflexion.

Pour un rapport supérieur à 2, les courbes n'ont plus de point

d'inflexion, et les pentes diminuent peu à peu quand le rapport augmente. Le rôle particulier joué par le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 2$ tient à la composition et à la stabilité des complexes formés.

Les courbes théoriques (fig. 13) et expérimentales (fig. 12) ne sont pas superposables pour deux raisons :

— Les complexes chlorhydriques, d'ailleurs peu stables, et les phénomènes d'adsorption déforment ou déplacent les paliers de précipitation.

— Les courbes théoriques ont été établies sans tenir compte des variations de la force ionique des solutions.

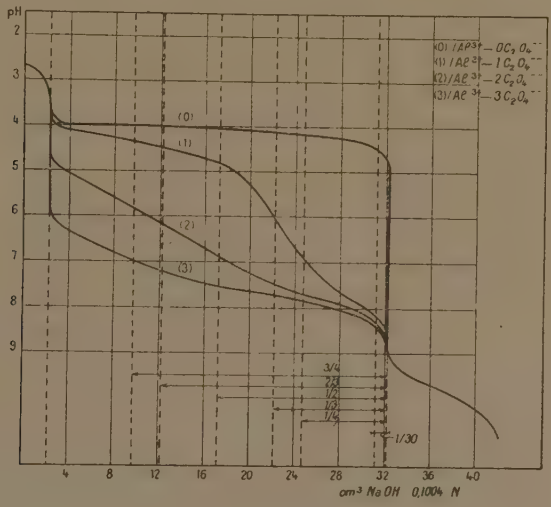


Fig. 13.

II. — Formule des complexes. — Il est possible que dans les solutions contenant des ions aluminium et oxaliques il se forme des complexes de formule définie.

Supposons qu'il se forme un ion complexe de formule $[Al(C_2O_4)_2]^-$. Il sera régi par les relations :

$$[Al(C_2O_4)_2]^- \rightleftarrows Al^{3+} + 2C_2O_4^{--} \quad \text{avec} \quad \frac{|\,Al^{3+}\,| \,.\, |\,C_2O_4^{--}\,|^2}{|\,[Al(C_2O_4)_2]^-\,|} = K_2.$$

Pour des rapports $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} \leqslant 2$, il reste une concentration notable d'ions aluminium libres en excédent par rapport au complexe formé.

Pour une valeur du rapport égale à 2, le complexe se forme quasi-

quantitativement. La concentration des ions aluminium libres devient brusquement très faible.

Pour les valeurs du rapport supérieures à 2, le complexe est quantitativement formé. La concentration des ions aluminium libres est très faible.

Nous pouvons construire la courbe donnant log. $|\ Al^{3+}\ |$ en fonction des valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$. D'après les considérations précédentes, cette courbe doit présenter un point d'inflexion pour le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ correspondant au complexe envisagé $[Al(C_2O_4)_2]^-$.

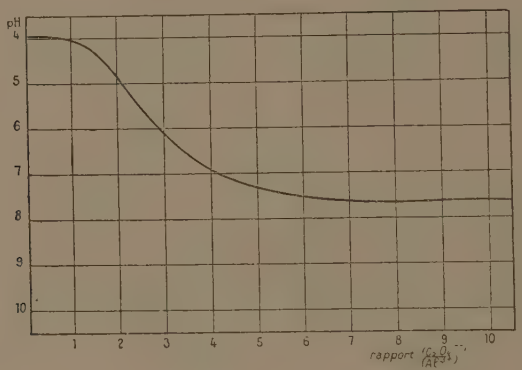


Fig. 14.

La netteté du point d'inflexion dépend de la stabilité du complexe. Si plusieurs complexes de compositions différentes se suivent, la courbe possédera autant de points d'inflexion. Si les complexes sont peu stables et de compositions assez voisines, tous ces points seront confondus.

Lorsqu'on se place au début de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, il existe une relation entre l'activité des ions aluminium libres et le pH de précipitation (Nous avons en effet $|Al^{3+}\ |\ .\ |\ OH^-\ |^3 = s$ d'où log. $|\ Al^{3+}\ | = -kp$H, voir tab. III, p. 23). La courbe qui donne le pH en fonction des valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ aura donc la même forme que la précédente ; elle est, de plus, facile à obtenir.

Nous pouvons déduire la courbe $p\text{H} = f\left(\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}\right)$ de la famille de la figure 11. Il suffit de considérer les intersections des

courbes obtenues pour différentes valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ avec la droite Δ_1 (ou mieux, les prolongements des paliers de précipitation de ces courbes) Nous obtenons ainsi la figure 14.

Nous observons sur cette courbe un point d'inflexion.

Sa position nous amène à supposer simplement qu'on a affaire à un mélange de deux complexes de compositions peu différentes, tels que :

$$[Al(C_2O_4)_2]^- \quad \text{et} \quad [Al(C_2O_4)_3]^{3-}.$$

Si le complexe $[Al(C_2O_4)_2]^-$ existe, il doit être stable dans les solutions peu riches en ions oxaliques. Le complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ doit au contraire se former dans les solutions riches en ions oxaliques. Les domaines de stabilité de ces deux complexes dépendent des valeurs de leur constante de dissociation K_2 et K_3.

Constante de dissociation du complexe $[Al(C_2O_4)_2]^-$. — Nous avons :

$$Al^{2+} + 2C_2O_4^{--} \rightleftarrows [Al(C_2O_4)_2]^- \quad \text{avec} \quad \frac{|Al^{3+}| \cdot |C_2O_4^{--}|^2}{|[Al(C_2O_4)_2]^-|} = K_2.$$

Nous pouvons calculer la valeur de la constante de stabilité K_2 à l'aide des résultats expérimentaux. Nous rassemblons dans le tableau IV les résultats des calculs.

TABLEAU IV

$\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$	$\lvert Al^{3+}\rvert$	$\lvert C_2O_4^{--}\rvert = (C_2O_4^{--}) \cdot f_{C_2O_4^{--}}$	$\lvert [Al(C_2O_4)_2]^-\rvert$	K_2
2	$10^{-5,55}$	$10^{-4,43} \times 0,44$	$10^{-2,01} \times 0,815$	$10^{-13,0}$
3	$10^{-9,6}$	$10^{-2,01} \times 0,35$	$10^{-2,01} \times 0,77$	$10^{-12,4}$
4	$10^{-11,85}$	$10^{-1,71} \times 0,30$	$10^{-2,01} \times 0,74$	$10^{-14,2}$
5	$10^{-12,9}$	$10^{-1,53} \times 0,26$	$10^{-2,01} \times 0,72$	$10^{-15,0}$
6	$10^{-13,65}$	$10^{-1,41} \times 0,25$	$10^{-2,01} \times 0,70$	$10^{-15,5}$
9	$10^{-14,1}$	$10^{-1,16} \times 0,18$	$10^{-2,01} \times 0,65$	$10^{-15,7}$
30,4	$10^{-16,7}$			

Conclusion. — La valeur de K_2 n'est pas constante dans le tableau. Pour le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 2$, la valeur $K_2 = 10^{-13,0}$ correspond au complexe $[Al(C_2O_4)_2]^-$.

Remarques. — Les formules employées pour calculer les coefficients d'activité ne sont plus utilisables pour les rapports $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} > 9$.

— Pour le rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 2$, nous commettons une erreur sur la détermination de la concentration des ions oxaliques libres, en supposant que $|\ C_2O_4^{--}\ |$ libres $= 2\ |\ Al^{3+}\ |$ libres. Un calcul d'erreur montre qu'on peut la négliger.

Complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. — Pour les valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ supérieures à 2, l'excès d'ions oxaliques forme le complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Nous avons : $[Al(C_2O_4)_2]^- + C_2O_4^{--} \rightleftarrows [Al(C_2O_4)_3]^{3-}$

ou :

$$Al^{3+} + 3C_2O_4^{--} \rightleftarrows [Al(C_2O_4)_3]^{3-} \qquad \text{avec} \qquad \frac{|\ [Al^{3+}\ |\ .\ |\ C_2O_4^{--}\ |^3}{|\ [Al(C_2O_4)_3]^{3-}\ |} = K_3.$$

Nous pouvons ici aussi calculer la valeur de K_3 pour les différentes solutions.

Nous rassemblons dans le tableau V les résultats de nos calculs.

(Voir un exemple de calcul p. 75).

TABLEAU V

Rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$	$\lvert\ Al^{3+}\ \rvert$	$\lvert\ C_2O_4^{--}\ \rvert = (C_2O_4^{--}).f_{C_2O_4^{--}}$	$\lvert\ [Al(C_2O_4)_3]^{3-}\ \rvert$	K_3
3	$10^{-9,6}$	$10^{-8,15} \times 0,40$	$10^{-2,01} \times 0,13$	$10^{-33,0}$
4	$10^{-11,85}$	$10^{-2,01} \times 0,27$	$10^{-2,01} \times 0,055$	$10^{-16,25}$
5	$10^{-12,9}$	$10^{-1,71} \times 0,25$	$10^{-2,01} \times 0,045$	$10^{-16,8}$
6	$10^{-13,65}$	$10^{-1,53} \times 0,22$	$10^{-2,01} \times 0,03$	$10^{-16,7}$
30,4	$10^{-16,7}$			

Conclusion. — La valeur de K_3 est sensiblement constante dans le tableau à partir du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 4$. Pour les solutions moins riches en ions oxaliques, le calcul est faussé par la présence du complexe $[Al(C_2O_4)_2]^-$.

— L'accord satisfaisant des valeurs de K_3 pour les rapports

$\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ supérieurs à 4 ne démontre pas l'impossibilité d'existence de complexes plus riches en ions oxaliques que $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. Ces complexes seraient très peu stables.

— La zone correspondant aux valeurs du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$ compris entre 2 et 4 contient le mélange des deux complexes en équilibre. Nous vérifierons cette hypothèse ultérieurement par le calcul.

III. — Etude des courbes en milieu acide. — Lorsqu'on ajoute à une solution d'ions aluminium un excès d'ions oxaliques, une partie de ces derniers est engagée dans des complexes, et l'autre partie reste libre.

Les solutions utilisées contiennent de l'acide libre (0,0220 normal en acide chlorhydrique). Cette acidité se transforme partiellement ou quantitativement en présence des ions oxaliques libres en excès, en ions $C_2O_4H^-$:

$$C_2O_4^{--} + H^+ \rightleftarrows C_2O_4H^-.$$

La quantité d'ions $C_2O_4H^-$ formés est donc en relation directe avec l'acidité libre. Quand on ajoute de la soude dans une telle solution, on constate sur les courbes, qu'on neutralise les ions $C_2O_4H^-$ en ions $C_2O_4^{--}$ avant de précipiter l'hydroxyde.

La forme de la courbe de neutralisation avant la précipitation dépend des concentrations en ions $C_2O_4H^-$ et $C_2O_4^{--}$ libres. On a, en effet :

$$pH = pK_2 + \log. \frac{|\ C_2O_4^{--}\ |}{|\ C_2O_4H^-\ |}.$$

Cette courbe nous renseigne sur la proportion d'oxalate libre, c'est-à-dire qui n'est pas complexée par les ions aluminium.

Nous avons deux procédés pour connaître la quantité d'oxalate qui n'est pas complexée dans ces solutions.

a) Par le calcul. On utilise la relation :

$$pH = pK_2 + \log. \frac{|\ C_2O_4^{--}\ |}{|\ C_2O_4H^-\ |}.$$

Nous connaissons la deuxième constante d'acidité de l'acide oxalique ($K_2 = 10^{-4,1}$), et l'activité des ions $C_2O_4H^-$ qui est égale à l'acidité libre. La mesure du *p*H nous permet en conséquence de calculer l'activité $|\ C_2O_4^{--}\ |$ puis $|\ C_2O_4^{--}\ | + |\ C_2O_4H^-\ |$.

Cette méthode est beaucoup plus compliquée à utiliser dans le cas où il y a très peu d'ions $C_2O_4^{--}$ libres, car il est nécessaire de faire intervenir les deux relations :

$$C_2O_4^{--} + H^+ \rightleftarrows C_2O_4H^- \quad \text{et} \quad C_2O_4H^- + H^+ \rightleftarrows C_2O_4H_2.$$

b) Par comparaison expérimentale.

On établit une famille de courbes de neutralisation de l'acide oxalique par la soude, pour diverses concentrations. Il suffit ensuite de comparer, à cette famille, la courbe à analyser. La superposition de deux courbes indique les mêmes activités d'ions libres $|\ C_2O_4^{--}\ |$ et $|\ C_2O_4H^{-}\ |$ dans les deux solutions correspondantes (si les forces ioniques sont égales).

Nous avons ainsi déterminé avec précision les quantités d'ions oxaliques libres ($|\ C_2O_4^{--}\ | + |\ C_2O_4H^{-}\ |$) qui existaient dans nos solutions.

Nous rassemblons les résultats dans le tableau VI.

Tableau VI

$\frac{\text{(Oxalate total)}}{\text{(Aluminium total)}}$	1	2	3	4	5	9
$\frac{\text{(Oxalate libre)}}{\text{(Aluminium total)}}$ . .	$\neq 0$	$\neq 0$	0,25	0,9	2	6
(Oxalate libre) . . .	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$10^{-2,6}$	$10^{-2,05}$	$10^{-1,7}$	$10^{-1,25}$

Remarques. — L'effet de sel ayant une influence notable sur le *p*H, nous avons équilibré les forces ioniques des solutions par des adjonctions calculées de chlorure de sodium.

— Cette pseudo-électrode à oxalate ne permet pas de déterminer les concentrations d'ions oxaliques inférieures à 10^{-3} ion-gramme oxalique par litre.

— Les courbes de neutralisation de l'acide $C_2O_4H^{-}$ ne sont utilisables que dans des régions assez éloignées du point équivalent.

En effet, au voisinage de Δ_1, on a déjà formation d'ions $Al(OH)^{++}$, $Al(OH)_2^{+}$ et d'hydroxyde colloïdal qui perturbent la courbe de neutralisation.

a) *Solutions contenant moins de deux ions oxaliques pour un ion aluminium.* — Le tableau VI montre que dans ces solutions il ne reste qu'une concentration très faible d'ions oxaliques libres.

Pour une solution contenant un ion oxalique pour un ion aluminium, l'activité des ions aluminium libres diminue exactement de moitié.

Nous avons en effet (tableau III, p. 23) :

$$\text{rapport } 0 : |\ Al^{3+}\ | = 10^{-3}\ ; \qquad \text{rapport } 1 : |\ Al^{3+}\ |' = 10^{-3,3}$$

$$\frac{|\ Al^{3+}\ |}{|\ Al^{3+}\ |'} = 10^{0,3} = 2.$$

Il se forme dans cette zone le complexe $[Al(C_2O_4)_2]^-$. La valeur la plus probable de la constante de dissociation de ce complexe est donnée pour la courbe correspondant à $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 2$.

Dans ce cas :

$$K_2 = \frac{|\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,C_2O_4^{--}\,|^2}{|\,[Al(C_2O_4)_2]^-\,|} = 10^{-13,0}.$$

Remarque. — Si le complexe $[Al(C_2O_4)]^+$ existait, l'activité des ions aluminium libres deviendrait négligeable pour $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 1$.

b) *Solutions contenant plus de quatre ions oxaliques pour un ion aluminium.* — Dans ces solutions, des quantités importantes d'ions oxaliques ne sont pas complexées. De façon précise, pour un ion aluminium il disparaît trois ions oxaliques (tableau VI, p. 30). Ce résultat fournit une nouvelle preuve de l'existence du complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

La valeur la plus probable de la constante de dissociation de ce complexe est donnée par la courbe correspondant au rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 4$.

Nous avons :

$$K_3 = \frac{|\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,C_2O_4^{--}\,|^3}{|\,[Al(C_2O_4)_3]^{3-}\,|} = 10^{-16,3}.$$

Il est possible que pour des rapports supérieurs à 4, il se forme des complexes peu stables et plus riches en oxalate que $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

c) *Solutions caractérisées par* $2 < \frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} < 4$.

Cette zone correspond au mélange des deux complexes $[Al(C_2O_4)_2]^-$ et $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Nous pouvons vérifier nos hypothèses en étudiant la courbe correspondant à $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 3$. Si les deux complexes existent simultanément nous avons :

$$\frac{|\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,C_2O_4^{--}\,|^2}{|\,C_2\,|} = K_2 \qquad \text{et} \qquad \frac{|\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,C_2O_4^{--}\,|^3}{|\,C_3\,|} = K_3$$

en posant :

$$|\,C_2\,| = |\,[Al(C_2O_4)_2]^-\,| \qquad \text{et} \qquad |\,C_3\,| = |\,[Al(C_2O_4)_3]^{3-}\,|$$

d'où en divisant membre à membre :

$$\frac{|\ C_2O_4^{--}\ |\ .\ |\ C_2\ |}{|\ C_3\ |} = \frac{K_3}{K_2}.$$

Nous pouvons calculer $\frac{K_3}{K_2}$ car :

1° La concentration des ions oxaliques libres est connue (voir tableau VI, p. 30).

2° Le rapport des concentrations des deux complexes $\frac{|\ C_2\ |}{|\ C_3\ |}$ peut être déterminé de la façon suivante :

— Les ions aluminium sont répartis entre les deux complexes puisqu'il reste un excès d'oxalate libre dans la solution. D'où l'équation :

$$|\ C_2\ | + |\ C_3\ | = |\ \text{aluminium total}\ |\ .$$

D'autre part, les ions oxaliques se retrouvent dans les deux complexes, et sous forme libre dans la solution. Nous aurons donc :

$$2\ |\ C_2\ | + 3\ |\ C_3\ | + |\ \text{oxalate libre}\ | = |\ \text{oxalate total}\ |\ .$$

$|\ C_2\ |$ et $|\ C_3\ |$ étant les seules inconnues, nous pouvons résoudre ce système.

Les calculs donnent $\frac{K_3}{K_2} = 10^{-3,1}$ (voir le calcul p. 76)

Nous pouvons comparer ce résultat au rapport des valeurs des constantes K_3 et K_2 calculées antérieurement : $K_3 = 10^{-16,25}$; $K_2 = 10^{-13,0}$; $\frac{K_3}{K_2} = 10^{-3,25}$.

L'accord des résultats est satisfaisant.

IV. — Conclusions. — Lorsque dans une solution d'ions aluminium nous ajoutons progressivement de l'oxalate de potassium, il se forme des complexes de plus en plus riches en oxalate.

Le premier complexe stable qui apparaît a pour formule $[Al(C_2O_4)_2]^-$, et pour constante de dissociation :

$$K_2 = \frac{|\ Al^{3+}\ |\ .\ |\ C_2O_4^{--}\ |^2}{|\ [Al(C_2O_4)_2]^-\ |} = 10^{-13,0}.$$

Ce complexe est stable pour les rapports $\frac{(\text{oxalate total})}{(\text{aluminium total})}$ inférieurs ou égaux à 2.

Pour les solutions plus concentrées en oxalate, il apparaît le complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ au détriment du précédent. Lorsque $\frac{(\text{oxalate total})}{(\text{aluminium total})} = 4$, ce complexe existe pratiquement seul. Sa cons-

tante de dissociation a pour valeur $K_3 = \frac{|Al^{3+}| \cdot |C_2O_4^{--}|^3}{|[Al(C_2O_4)_3]^{3-}|} = 10^{-16,3}$.

Lorsque le rapport $\frac{(\text{oxalate total})}{(\text{aluminium total})}$ dépasse 4, il peut se former des complexes plus riches en oxalate que les précédents, mais très peu stables.

— Les ions complexes que nous avons mis en valeur dans nos solutions sont analogues aux complexes connus à l'état solide. On connaît en effet surtout $[Al(C_2O_4)_2]K$ et $[Al(C_2O_4)_3]K_3$ (53).

— Ce mode d'étude des complexes est général. Nous l'appliquerons presque sans changement à l'analyse d s complexes oxaliques du gallium et de l'indium et aux complexes fluorés de l'aluminium, du gallium et de l'indium.

COMPLEXES OXALIQUES DU GALLIUM ET DE L'INDIUM

Complexes oxaliques du gallium

Les ions gallium forment avec les oxalates des complexes plus stables que les composés correspondants de l'aluminium. Nous avons déterminé leurs formules.

I. — Courbes de neutralisation des solutions de chlorure de gallium par la soude en présence d'oxalate. — Nous avons utilisé les solutions titrées suivantes :

Soude 0,1006 N ; oxalate de potassium 0,1260 M ; chlorure de gallium 0,0630 M.

Chaque solution contenait 10 cm³ de chlorure de gallium, de l'oxalate pour que le rapport $\frac{(C_2O_4^{--} \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$ prenne les valeurs 1, 2, 3, 4, 6, et de l'eau distillée pour amener le volume à 90 cm³.

Nous représentons sur la figure 15 les courbes obtenues.

Remarque. — Les numéros indiqués sur les courbes correspondent aux valeurs du rapport $\frac{(C_2O_4^{--} \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$.

II. — Interprétation des courbes. — Les courbes de la figure 15 présentent l'aspect caractéristique que nous avons déjà analysé en étudiant les complexes oxaliques de l'aluminium. Nous serons donc succincts dans nos explications.

Les courbes se divisent en deux parties :

a) *Parties situées à gauche de* Δ_1. — Dans cette zone nous neutralisons l'acidité libre :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O.$$

Lorsqu'il y a de l'oxalate en excès (c'est-à-dire à partir de la courbe (2)) nous avons :

$$C_2O_4H^- + OH^- \rightarrow H_2O + C_2O_4^{--}.$$

La position de cette courbe de neutralisation nous permet, comme nous l'avons déjà vu, de déterminer la quantité d'oxalate qui est libre dans la solution. Nous avons placé à l'extrême gauche de la figure 15

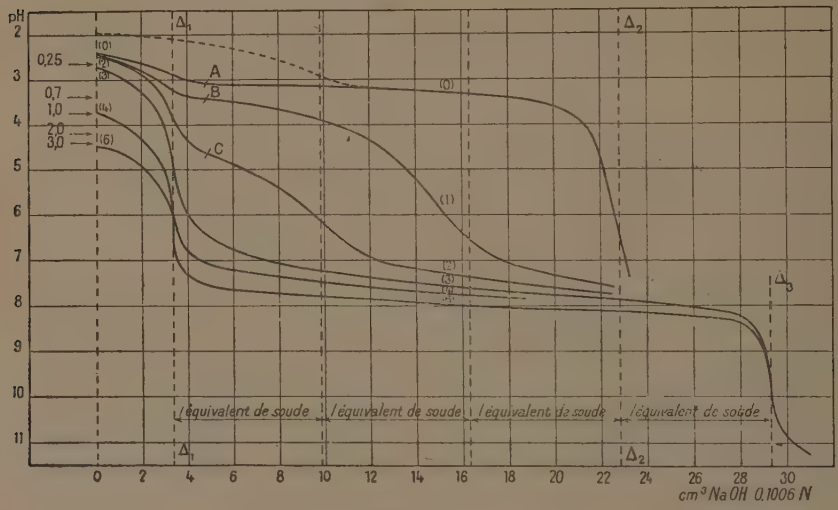


Fig. 15.

les nombres correspondants aux ions oxaliques libres pour un ion gallium.

Nous rassemblons dans le tableau VII les conclusions que nous pouvons tirer de ces résultats.

TABLEAU VII

Rapport $\frac{(C_2O_4^{--} \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$	$C_2O_4^{--}$ libre pour 1 ion Ga^{3+}	Complexes probables
1	# 0	$[Ga(C_2O_4)]^+$ confirmé au paragraphe C.
2	# 0	$[Ga(C_2O_4)_2]^-$.
3	0,25	$[Ga(C_2O_4)_2]^- + [Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$.
4	1	$[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$.
6	3	$[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Remarques. — Il est possible qu'il existe des complexes plus riches en oxalate que l'ion $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$. Ces ions seraient très peu stables. — A l'état solide, on connaît des sels de l'ion $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$ (54).

b) *Parties situées à droite de* Δ_1. — Dans cette zone, l'acidité libre est neutralisée et la soude que nous ajoutons détruit les complexes oxaliques.

Pour les courbes 1, 2, 3, nous observons d'abord une précipitation d'hydroxyde $Ga(OH)_3$. Par exemple :

$$[Ga(C_2O_4)_2]^- + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Ga(OH)_3} + 2C_2O_4^{--}$$

puis une dissolution de l'hydroxyde pour former du gallate :

$$Ga(OH)_3 + OH^- \rightarrow GaO_2^- + 2H_2O.$$

Pour les courbes suivantes (4 et 6), l'hydroxyde ne précipite plus, et l'on passe par addition de soude directement au gallate. Nous avons, par exemple :

$$[Ga(C_2O_4)_3]^{3-} + 4OH^- \rightarrow GaO_2^- + 2H_2O + 3C_2O_4^{--}.$$

Toutes les courbes se coupent sur la droite Δ_3. En ce point tout le gallium est sous forme de gallate et au delà nous décrivons la courbe du pH dû à la soude en excès.

c) *Existence du complexe* $[Ga(C_2O_4)]^+$. — Sur les courbes 0 et 1, l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ commence à précipiter respectivement en A et B. Nous pouvons calculer à l'aide du produit de solubilité :

$$|\,Ga^{3+}\,| \,.\, |\,OH^-\,|^3 = 10^{-36,5},$$

la quantité d'ions gallium qui restent libres dans la solution correspondant au rapport $\dfrac{(C_2O_4^{--}\text{ total})}{(Ga^{3+}\text{ total})} = 1$. Nous avons :

Tableau VIII

$\dfrac{(C_2O_4^{--}\text{ total})}{(Ga^{3+}\text{ total})}$	*p*H de début de précipitation	Activité Ga^{3+} libre	$\dfrac{|\,Ga^{3+}\,|\text{ libre}}{|\,Ga^{3+}\,|\text{ total}}$
0	3,0	$10^{-3,1}$	1
1	3,3	$10^{-4,0}$	$10^{-0,9} = \dfrac{1}{8}$

En conséquence, lorsque dans une solution, il existe un ion gallium et un ion oxalique, les 7/8 du gallium sont complexés. Nous savons,

d'autre part, que l'oxalate est presque complètement complexé. Ces faits démontrent l'existence de l'ion $[Ga(C_2O_4)]^+$ dans cette solution.

Remarques. — L'ion $[Ga(C_2O_4)]^+$ peut exister en solution parce qu'il est assez stable. Au contraire l'ion $[Al(C_2O_4)]^+$ peu stable, est détruit par l'eau qui solvate les particules.

— Les courbes que nous avons tracées ne nous permettent pas de calculer les constantes de stabilité des trois complexes que nous avons mis en évidence. En effet, pour les solutions correspondant aux courbes 1, 2 et 3, nous ne connaissons pas avec précision la concentration des ions oxaliques libres.

Pour les autres solutions (courbes 4 et 6) l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ ne précipite plus, ce qui nous empêche de calculer la concentration des ions gallium libres.

Complexes oxaliques de l'indium

Les ions indium forment avec les oxalates des complexes peu stables. Il est nécessaire, pour les étudier, d'utiliser des solutions très diluées (environ 10^{-3} M en indium). En solution plus concentrée, il précipite un oxalate complexe.

I. — Oxalate complexe peu soluble. — Nous avons utilisé les solutions suivantes :

Chlorure d'indium : 0,0970 M ; oxalate de potassium : 0,1940 M.

Chaque solution contenait 10 cm³ de chlorure d'indium de l'oxalate et de l'eau pour ajuster le volume à 90 cm³ (In^{3+}) $\# 10^{-2}$ M).

Toutes ces solutions laissent déposer un précipité blanc pulvérulent très dense. Ce précipité est peu important pour la valeur I du rapport $\frac{(C_2O_4^{--}\ \text{total})}{(In^{3+}\ \text{total})}$; il est abondant pour les valeurs supérieures de ce rapport.

Si l'on ajoute de la soude dans ces solutions, le pH est très lent à s'équilibrer (plusieurs heures). Il est probable que le précipité se transforme lentement en hydroxyde $In(OH)_3$ sous l'influence de la soude.

Formule de l'oxalate complexe. — Nous avons analysé ces précipités pour les rapports $\frac{(C_2O_4^{--}\ \text{total})}{(In^{3+}\ \text{total})}$ égaux à 2 et 4. Dans les deux cas nous avons trouvé l'oxalate complexe de formule $[In(C_2O_4)_2]K$ (ce composé a déjà été décrit par T. Moeller (55)).

Remarques. — Un précipité analogue se forme avec les oxalates de sodium et d'ammonium. On peut aussi précipiter le sel correspondant d'indium $[In(C_2O_4)_2]_3In$ par action du chlorure d'indium sur l'acide oxalique (55).

— L'analyse du composé peu soluble a été effectuée de la manière suivante :

Le précipité est filtré, lavé et séché à l'étuve à 100°.

a) *Dosage de l'indium.* — Un certain poids du précipité sec est calciné dans un creuset de platine pour détruire les oxalates. Le résidu est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique 6 N. On précipite ensuite l'hydroxyde $In(OH)_3$ par addition d'ammoniaque dans la solution obtenue. L'hydroxyde est filtré, lavé, calciné et pesé.

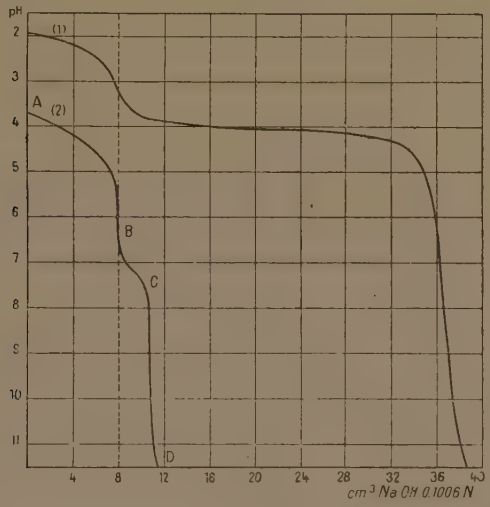


Fig. 16.

b) *Dosage du potassium.* — Après filtration de l'hydroxyde, le filtrat est concentré, et le potassium dosé par précipitation du perchlorate.

c) *Dosage de l'oxalate.* — Un certain poids du précipité sec est dissous dans l'acide sulfurique 4 N, et l'oxalate est titré à chaud par le permanganate.

Nous avons trouvé exactement $\frac{(In^{3+})}{(C_2O_4^{--})} = 0{,}50$ et $\frac{(In^{3+})}{(K^+)} = 1{,}0$.

— Si l'on filtre la solution de rapport $\frac{(C_2O_4^{--}\ \text{total})}{(In^{3+}\ \text{total}} = 4$, il doit rester en solution deux ions oxaliques libres. Nous avons tracé la courbe (fig. 16, courbe 2) de neutralisation de cette solution, par la soude. La partie AB correspond bien à la neutralisation des deux oxalates. De B à C, on observe la précipitation d'une petite quantité d'hydroxyde

d'indium correspondant à la partie soluble de l'oxalate complexe. De C à D on trace la courbe du pH dû à la soude en excès.

Produit de solubilité de l'oxalate complexe. — Nous avons déterminé le produit de solubilité de l'oxalate $[In(C_2O_4)_2]K$. Pour cela, nous avons versé très lentement dans un excès d'oxalate de potassium du chlorure d'indium dilué jusqu'à précipitation.

Exemple. — Il a fallu verser 14 cm³ de chlorure d'indium 0,0194 M dans une solution contenant 5 cm³ d'oxalate de potassium 0,1940 M et 90 cm³ d'eau distillée, pour observer la précipitation.

Nous en tirons :

$$(K^+) = 0{,}0178 \; ; \; ([In(C_2O_4)_2]^-) = 0{,}00249$$

d'où :

$$s = ([In(C_2O_4)_2]^-).(K^+) = 10^{-4{,}4}.$$

Remarque. — Ce résultat est approximatif pour deux raisons :

— Nous ne tenons pas compte des coefficients d'activité.

— Une partie de l'indium ajouté est en solution sous forme d'ions complexes $[In(C_2O_4)_3]^{3-}$. Comme ce complexe est peu stable l'erreur que l'on introduit est ici négligeable.

En résumé l'oxalate complexe qui précipite dismute les autres complexes qui peuvent exister en solution. On a par exemple :

$$[In(C_2O_4)_3]^{3-} + K^+ \rightarrow \underset{\downarrow}{[In(C_2O_4)_2]K} + C_2O_4^{--}.$$

Cependant l'oxalate complexe est assez soluble pour que nous puissions éviter sa précipitation en diluant les solutions.

II. — Complexes oxaliques de l'indium. — Nous avons utilisé les solutions titrées suivantes :

Chlorure d'indium : 0,0194 M ; oxalate de potassium : 0,0388 M ; soude : 0,02515 N.

Chaque solution contenait 10 cm³ de chlorure d'indium, de l'oxalate pour que le rapport $\frac{(C_2O_4^{--} \text{ total})}{(In^{3+} \text{ total})}$ prenne les valeurs 1, 2, 3, 4, 6 et de l'eau distillée pour compléter le volume à 140 cm³.

Nous représentons sur la figure 17 les courbes de neutralisation de ces solutions par la soude.

Interprétation des courbes. — Les courbes se divisent en trois parties :

a) *Parties des courbes situées à gauche de* Δ_1. — Nous neutralisons l'acidité libre ou l'acide oxalique qui a pu se former. La position de

la courbe nous permet de connaître approximativement les quantités d'ions oxaliques qui ne sont pas complexés.

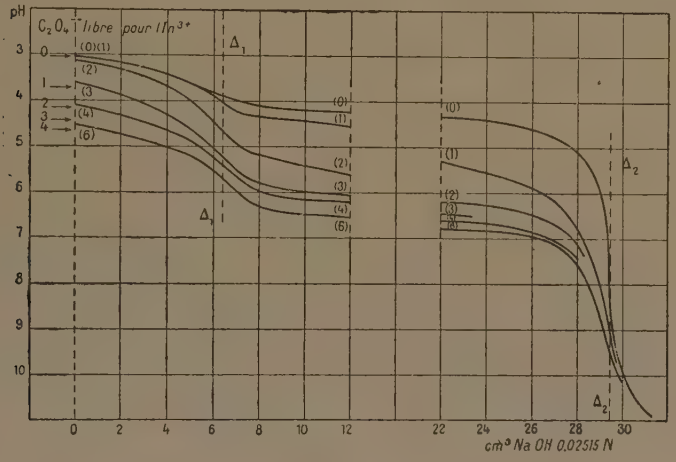


Fig. 17.

Nous résumons dans le tableau IX les résultats que nous pouvons en déduire.

TABLEAU IX

Rapport $\frac{(C_2O_4^{--}\ \text{total})}{(In^{3+}\ \text{total})}$	Composition des solutions
1	Peu $[In(C_2O_4)]^+$ + $[In(C_2O_4)_2]^-$.
2	$[In(C_2O_4)_2]^-$.
3	$[In(C_2O_4)_2]^-$ + très peu $[In(C_2O_4)_3]^{3-}$.
4	$[In(C_2O_4)_2]^-$ + peu $[In(C_2O_4)_3]^{3-}$.
6	$[In(C_2O_4)_2]^-$ + $[In(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Remarque. — Ces conclusions sont qualitatives car les solutions sont trop diluées pour permettre une interprétation précise.

b) *Parties des courbes situées à droite de* Δ_1. — Nous observons dans tous les cas la précipitation d'hydroxyde d'indium. Les *p*H de début de précipitation sont approximativement les suivants :

Tableau X

Rapport $\frac{(C_2O_4^{--}\ \text{total})}{(In^{3+}\ \text{total})}$	0	1	2	3	4	6
pH de début de précipitation	4,05	4,25	5,10	5,75	6,0	6,35
Activité de In^{3+} libre.	$10^{-3,4}$	$10^{-4,05}$	$10^{-6,6}$	$10^{-8,5}$	$10^{-9,3}$	$10^{-10,4}$

Remarques. — Le pH de début de précipitation de l'hydroxyde pour la courbe 1 montre que les 5/6 des ions indium sont complexés. Le complexe $[In(C_2O_4)]^+$ existe donc, mais il est peu stable.

— Le calcul des constantes de stabilité serait ici illusoire car les solutions sont trop diluées pour donner des nombres précis. On a cependant approximativement pour le complexe $In(C_2O_4)_2^-$:

$$K_2 = \frac{|\ In^{3+}\ |\ \ |\ C_2O_4^{--}\ |^2}{|\ [In(C_2O_4)_2]^-\ |} = 10^{-8,6}.$$

c) *Parties des courbes situées à droite de* Δ_2. — A droite de Δ_2 nous avons dans tous les cas la courbe du pH dû à la soude en excès car l'hydroxyde $In(OH)_3$ n'est pas amphotère.

COMPLEXES FLUORHYDRIQUES DES IONS Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}

Complexes fluorhydriques de l'ion aluminium

L'étude des complexes fluorés de l'ion aluminium est plus difficile que celle des complexes oxaliques pour deux raisons :

— Difficultés de tracer les courbes en milieu acide à cause de la présence d'acide fluorhydrique libre qui attaque l'électrode de verre.

— Précipitation de composés autres que l'hydroxyde d'aluminium (aluminofluorure d'alumium ; cryolithe). Nous avons utilisé les méthodes générales développées p. 22. Nous avons supposé connu le produit de solubilité apparent de l'hydroxyde d'aluminium $s = |\ Al^{3+}\ |\ .\ |\ OH^-\ |^3 = 10^{-33,8}$ (pour une solution de chlorure d'aluminium centième moléculaire).

Conditions expérimentales. — Dans chaque expérience, nous avons prélevé 10 cm³ d'une solution de chlorure d'aluminium

0,1000 M légèrement acide (acidité : 0,0220 N). Nous avons ajouté un volume connu d'une solution de fluorure R. P. et dilué à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Nous avons ainsi préparé des solutions correspondant aux valeurs 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 du rapport $\frac{\text{(aluminium total)}}{\text{(fluorure total)}}$.

Les solutions étaient neutralisées par de la soude 0,1007 N.

I. — Courbes de neutralisation par la soude. — Nous avons établi les courbes donnant le *p*H en fonction du nombre de centimètres cubes de soude ajoutés (fig. 18 et 19).

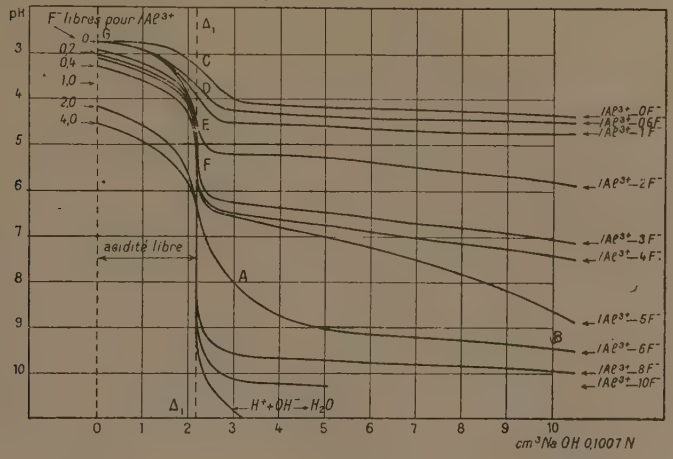


Fig. 18.

Nous retrouvons, sur chacune de ces courbes, trois parties caractéristiques : la neutralisation de l'acidité libre ; le palier de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium (le palier est d'autant plus déformé que les solutions sont plus riches en fluorure), et le palier de redissolution avec formation d'aluminate.

*p*H *de début de précipitation.* — Nous pouvons, sans ambiguïté, déterminer les *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium sur la famille de courbes de la figure 18 pour des rapports $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} \leqslant 5$. Le *p*H de début de précipitation pour un rapport donné est situé (fig. 18) à l'intersection de la droite Δ_1, et du prolongement du palier de précipitation. Ce point correspond à la fin de neutralisation de l'acidité libre.

Nous rassemblons les résultats dans le tableau XI.

Tableau XI

Rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})}$ . . .	0	0,5	1	2	3	4	5
*p*H de début de précipitation	4,05	4,20	4,5	5,1	6,1	6,25	6,30

Neutralisation de l'acidité libre. — Les solutions de chlorure d'aluminium utilisées possèdent une légère acidité libre. Lorsqu'on ajoute du fluorure de sodium dans ces solutions, les ions fluorhydriques interviennent dans deux sortes de réactions :

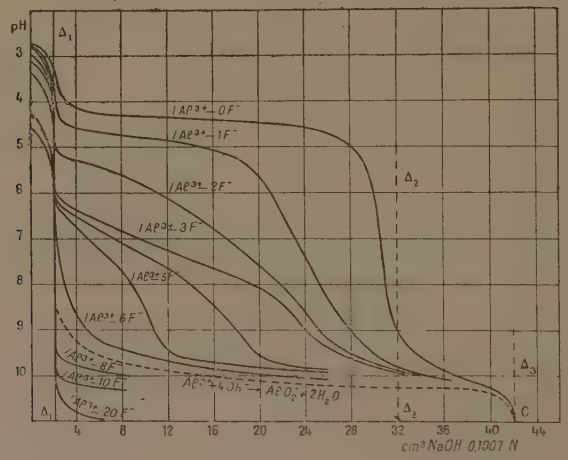


Fig. 19.

— formation d'acide fluorhydrique $F^- + H^+ \rightarrow FH$. Cet acide se forme au détriment de l'acidité libre préexistante ;

— formation de complexes. Les ions fluorhydriques forment différents complexes avec les ions aluminium.

Il est possible de connaître approximativement la répartition des ions fluorhydriques entre ces deux réactions en déterminant la quantité d'ions fluorhydriques qui ne sont pas complexés.

Si en effet, dans cette solution, nous ajoutons de la soude, nous neutralisons l'acide fluorhydrique formé avant de précipiter l'hydroxyde d'aluminium. Or, cette courbe de neutralisation a une position sur le diagramme qui dépend des concentrations de l'acide et des ions fluorhydriques libres. Il est possible d'établir d'avance des

courbes étalonnées en neutralisant des solutions titrées d'acide fluorhydrique par de la soude. La comparaison de ces courbes étalons avec nos courbes expérimentales permet de déterminer pour chaque valeur du rapport $\frac{(\text{fluor total})}{(\text{aluminium total})}$ la proportion des ions fluorhydriques non complexés.

Nous rassemblons dans le tableau XII nos résultats (voir aussi fig. 18).

TABLEAU XII

$\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})}$	0	1	2	3	4	5	6	8	10
$\frac{(F^- \text{ libre})}{(Al^{3+} \text{ total})}$	0	0	0	0,1	0,22	0,24	0,4	2	4
$\lvert Al^{3+} \rvert$	$10^{-3,3}$	$10^{-4,7}$	$10^{-6,5}$	$10^{-9,5}$	$10^{-9,8}$	$10^{-10,1}$			

Nous observons que :

1° Pour les rapports $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} \leqslant 2$, il n'apparaît pas d'acide fluorhydrique dans la solution. Les ions fluorhydriques sont totalement complexés (leur concentration est au plus égale à 10^{-4}).

2° Pour les rapports $2 < \frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} < 6$, il apparaît une petite quantité d'acide fluorhydrique dans la solution.

3° Pour les rapports $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} > 6$, les concentrations d'acide et d'ions fluorhydriques libres augmentent. Pratiquement le fluorure non complexé correspond quantitativement à l'excédent de ce qui est nécessaire pour former les ions $[AlF_6]^{3-}$. Ainsi pour $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} = 8$, deux fluorures ne sont pas complexés.

Ces résultats démontrent que l'ion $[AlF_6]^{3-}$ est le complexe le plus riche en fluor que forme l'ion aluminium.

Remarque. — Les courbes de neutralisation de référence ont été établies après avoir ajusté les forces ioniques par rapport aux solutions à comparer. La variation de force ionique s'effectue par addition convenable de chlorure de sodium.

Forme générale des courbes de précipitation de l'hydroxyde

d'aluminium (fig. 19, partie à droite de Δ_1). — Quand nous ajoutons de la soude dans une solution acide contenant des ions aluminium et fluor, nous neutralisons d'abord l'acidité libre, puis nous précipitons de l'hydroxyde d'aluminium. Les paliers de précipitation sont déformés ; ce fait s'explique simplement :

Au début de la précipitation, nous partons d'un rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ bien déterminé. Au cours de la précipitation de l'hydroxyde, la concentration des ions aluminium diminue progressivement, et le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ augmente. Les ions aluminium restants sont complexés plus énergiquement et la courbe de précipitation s'abaisse.

Considérons, par exemple, la courbe obtenue pour le rapport initial $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})} = 1$. Lorsque la moitié des ions aluminium est précipitée sous forme d'hydroxyde, le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ prend la valeur 2. La solution à ce moment doit avoir un *p*H de début de précipitation correspondant au rapport 2. La connaissance des *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde pour les différentes valeurs du rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ permet donc de construire les courbes théoriques de précipitation.

Remarques. — 1° Ces courbes théoriques ont été établies pour les complexes oxaliques (p. 24). Ici, elles seraient illusoires car, en plus de l'hydroxyde, il précipite dans certaines régions de la cryolithe et de l'alumino-fluorure d'aluminium.

2° La courbe caractérisée par le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{+3}\ \text{total})} = 6$, permet de calculer la valeur de la constante K_6. $K_6 = \frac{|\ Al^{3+}\ |\ .\ |\ F^-\ |^6}{|\ [AlF_6]^{3-}\ |}$.

Le calcul a été effectué pour les points A et B (fig. 18).

Nous trouvons :

$$K_{6A} = 10^{-26,4}; \qquad K_{6B} = 10^{-27,2}.$$

Nous prendrons donc $K_6 = 10^{-27}$.

C. Brosset (63) indique $K_6 = 10^{-24}$.

Forme particulière de la courbe de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium pour le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})} = 6$. — La considération des différents équilibres coexistants permet d'expliquer l'arrondi, très important, de la courbe pour laquelle nous avons $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})} = 6$.

Pendant la précipitation, nous avons en présence l'hydroxyde

d'aluminium, le complexe $[AlF_6]^{3-}$ et la cryolithe AlF_6Na_3. En conséquence, nous avons simultanément les deux relations :

$$S = |\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,OH^-\,|^3 \qquad \text{et} \qquad \frac{|\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,F^-\,|^6}{|\,[AlF_6]^{3-}\,|} = K_6$$

d'où :

$$\frac{|\,F^-\,|^6}{|\,OH^-\,|^3\,.\,|\,[AlF_6]^{3-}\,|} = \frac{K_6}{S} \qquad \text{or} \qquad |\,OH^-\,|\,.\,|\,H^+\,| = K_{H_2O}$$

d'où :

$$\frac{|\,F^-\,|^6\,.\,|\,H^+\,|^3}{|\,[AlF_6]^{3-}\,|} = \frac{K_6}{S} \times K_{H_2O}^3 = K_1 : \qquad |\,H^+\,|^3 = \frac{|\,[AlF_6]^{3-}\,|}{|\,F^-\,|^6} \times K_1$$

$$3 \log.\,|\,H^+\,| = \log.\,K_1 + \log.\,|\,[AlF_6]^{3-}\,| - 6 \log.\,|\,F^-\,|$$

$$pH = \frac{pK_1 - \log.\,|\,[AlF_6]^{3-}\,| + 6 \log.\,|\,F^-\,|}{3}\,.$$

Si nous faisons varier le pH en ajoutant un peu de soude, nous aurons :

$$\Delta pH = \frac{-\Delta \log.\,|\,[AlF_6]^{3-}\,|}{3} + 2\Delta \log.\,|\,F^-\,|\,.$$

La soude précipite de l'hydroxyde en décomposant les ions $[AlF_6]^{3-}$. Il apparaît donc en même temps des ions fluor libres. Il en résulte que :

— le log. $|\,[AlF_6]^{3-}\,|$ reste sensiblement constant, car au fur et à mesure que les ions $[AlF_6]^{3-}$ disparaissent, de la cryolithe se dissout;

— une augmentation de log. $|\,F^-\,|$. L'augmentation est très rapide puisque au départ, la concentration en fluorure libre était très faible (complexe stable). La variation s'atténue au cours de la précipitation.

En conséquence, au tout début de la précipitation, le pH croît très vite. La pente diminue ensuite, et se rapproche de celle d'un palier normal de précipitation. Pour mieux comprendre la grandeur de ce phénomène, évaluons qualitativement les variations de pH réalisées au début de la réaction.

TABLEAU XIII

$\frac{|\,Al^{3+}\,|\ \text{précipité}}{|\,Al^{3+}\,|\ \text{total}}$	Variation de $\frac{\log.\,|\,[AlF_6]^{3-}\,|}{3}$	Variation de 2 log. $|\,F^-\,|$
10^{-3}	# 0	# 2
10^{-2}		
10^{-1}	# 0	# 2

Le pH varie de deux unités environ quand on précipite 1 o/o de l'aluminium et de quatre unités quand on précipite 10 o/o.

Remarques. — La variation pratique de pH est moins grande que ne le prévoit ce calcul, car il existe avant précipitation des ions fluorhydriques libres dans la solution. Le raisonnement reste qualitativement vrai.

— pour les courbes caractérisées par des rapports $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} > 6$, les résultats sont tout à faits différents. Avant la précipitation il existe déjà beaucoup d'ions fluorhydriques libres dans la solution (l'excédent ajouté par rapport au complexe $[AlF_6]^{3-}$). Les ions fluorhydriques supplémentaires libérés par la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium ne font pas sensiblement varier le logarithme. En conséquence, l'arrondi diminue beaucoup ;

— les conditions d'existence d'une variation rapide de pH au début de la précipitation d'un hydroxyde métallique dans une solution complexée sont les suivantes :

a) il faut un complexe très stable ;

b) il faut que le rapport $\frac{(\text{ion complexant total})}{(\text{cation total})}$ corresponde à la formule du complexe ;

c) il faut que le cation fixe beaucoup d'ions complexants.

Dans une solution contenant 6 fluorures pour un aluminium, toutes ces conditions sont réalisées (Dans les solutions d'oxalate les complexes ne sont pas assez stables pour donner ce phénomène d'une façon notable).

Complexes et composés peu solubles. — Nous allons montrer que la distribution apparemment incohérente des courbes (fig. 18) au début de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium s'explique, si l'on suppose :

— qu'il se fait un ou plusieurs complexes pauvres en fluor dont le principal serait $[AlF]^{++}$ et peut-être $[AlF_2]^+$,

— qu'il se forme le complexe riche en fluor $[AlF_6]^{3-}$,

— qu'il se forme le composé peu soluble $[AlF_6]Al$ (dimère de AlF_3).

Suivant les conditions, plusieurs de ces composés peuvent coexister. Répartissons nos courbes (au voisinage de la droite Δ_1 fig. 18) en trois groupes) :

1° *Courbes caractérisées par les rapports* $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} > 6$. — Nous avons vu que l'existence du complexe $[AlF_6]^{3-}$ était vraisemblable. Ce complexe est en équilibre avec ses ions, et l'on a :

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows Al^3 + 6F^- ; \qquad \frac{|Al^{3+}| \cdot |F^-|^6}{|[AlF_6]^{3-}|} = K_6.$$

Remarques. — Nous avons montré que $K_6 = 10^{-27}$ (voir p. 44), — la cryolithe, sel peu soluble ($S = 3 \times 10^{-3}$ M) précipite dans cette région.

2° *Courbes caractérisées par* $3 \leqslant \frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} < 6$. — Les trois courbes correspondant aux rapports 3, 4 et 5 sont presque confondues (au voisinage de Δ_1 seulement). Nous pouvons expliquer ce fait en supposant que pour le rapport 3, l'aluminium et le fluor sont précipités quantitativement sous forme de sel complexe peu soluble $[AlF_6]Al$.

Lorsque le rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})}$ dépasse 3, les ions fluorhydriques en excès dissolvent une partie du précipité en formant des ions $[AlF_6]^{3-}$:

$$[AlF_6]Al + 6F^- \rightarrow 2[AlF_6]^{3-}.$$

Lorsque le rapport atteint 6, le précipité d'aluminofluorure d'aluminium est complètement dissous.

Nous avons les résultats théoriques suivants :

TABLEAU XIV

Rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})}$	Répartition de l'aluminium et du fluor	
	dans le précipité	dans la solution
3	$\frac{3}{6}$ $[AlF_6]Al$	0 $[AlF_6]^{3-}$
4	$\frac{2}{6}$ $[AlF_6]Al$	$\frac{2}{6}$ $[AlF_6]^{3-}$
5	$\frac{1}{6}$ $[AlF_6]Al$	$\frac{4}{6}$ $[AlF_6]^{3-}$
6	0 $[AlF_6]Al$	$\frac{6}{6}$ $[AlF_6]^{3-}$

Pour les rapports $3 + \varepsilon$; 4 ; 5 ; $6 - \varepsilon$, nous avons coexistence de $[AlF_6]^{3-}$ dont la majeure partie est précipitée sous forme de cryolithe et de $[AlF_6]Al$ caractérisés par les deux relations :

$$K_6 = \frac{|\,Al^{3+}\,| \,.\, |\,F^-\,|^6}{|\,[AlF_6]^{3-}\,|} \quad \text{et} \quad s = |\,[AlF_6]^{3-}\,| \,.\, |\,Al^{3+}\,|.$$

Multiplions membre à membre $|\,Al^{3+}\,|^2 . |\,F^-\,|^6 = K_6 s = k^2$.

(1) $$|\,Al^{3+}\,| \,.\, |\,F^-\,|^3 = k.$$

Pour les rapports $3+\varepsilon$; 4 ; 5 ; $6-\varepsilon$ l'expérience prouve que la concentration des ions fluorhydriques libres est très petite et presque constante (fig. 18). Il en résulte d'après la relation (1) que les ions aluminium libres ont aussi une concentration quasi constante. Les paliers de début de précipitation de l'hydroxyde seront donc très voisins.

Remarques. — Il est impossible qu'il existe en solution des complexes dont la composition soit intermédiaire entre AlF_3 et $[AlF_6]^{3-}$. Supposons qu'il existe par exemple l'ion $[AlF_4]^-$. Pour les rapports $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} > 4$, nous aurions en solution l'ion $[AlF_4]^-$; cet ion imposerait une concentration d'ions aluminium libres qui serait différente de celle imposée par $[AlF_6]Al$. Les courbes de début de précipitation seraient en conséquence séparées.

Lorsque dans une solution on a le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} = 4$, on peut considérer que l'ion $[AlF_4]^-$ se dismute suivant la réaction :

$$3[AlF_4]^- \rightarrow \underset{\downarrow}{2AlF_3} + [AlF_6]^{3-}$$

ou mieux :

$$3[AlF_4]^- \rightarrow \underset{\downarrow}{AlF_6Al} + [AlF_6]^{3-}.$$

Il est possible de stabiliser l'ion complexe $[AlF_4]^-$ en l'engageant dans un composé peu soluble. On connaît par exemple $[AlF_4]Tl$ (63) :

— La relation (1) nous permet de calculer le produit de solubilité s de l'aluminofluorure d'aluminium. Pour le rapport 5 par exemple nous avons :

$$|H^+| = 10^{-6,3}\ ; \qquad (F^-\text{ libres}) = 10^{-2,7}\ ; \qquad K_6 = 10^{-27}.$$

De la relation $\frac{(Al^{3+})(F^-)^6}{([AlF_6]^{3-})} = 10^{-27}$ nous tirons $(Al^{3+}) = 10^{-10,1}$.

En appliquant (1) nous aurons :

$$[10^{-10,1} \times (10^{-2,7})^3]^2 = 10^{-27} \times s$$

d'où :

$$s = ([AlF_6]^{3-}).(Al^{3+}) = 10^{-9,4}.$$

3° *Courbes caractérisées par les rapports* $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} < 3$. — Dans cette zone, il se forme obligatoirement un complexe peu riche en fluor. Supposons, en effet, qu'il se forme seulement l'ion complexe $[AlF_6]^{3-}$, nous aurions pour le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} = 1$:

(2) $$Al^{3+} + F^- \rightarrow \frac{1}{6}[AlF_6]^{3-} + \frac{5}{6}Al^{3+}.$$

Le produit de solubilité de $[AlF_6]Al$ étant dépassé, nous aurions simultanément :

$$\frac{1}{6}[AlF_6]^{3-} + \frac{5}{6}Al^{3+} \rightarrow \frac{1}{6}[AlF_6]Al + \frac{4}{6}Al^{3+}.$$

Les 4/6 de l'aluminium total resteraient sous forme d'ions ce qui correspondrait à une baisse insignifiante du pH de début de précipitation (contraire à nos résultats expérimentaux).

Supposons au contraire qu'il se forme un ion complexe tel que $[AlF]^{++}$. Nous avons pour le rapport 1 $Al^{3+} + F^- \rightarrow [AlF]^{++}$ avec $\frac{|Al^{3+}| \,.\, |F^-|}{|[AlF]^{++}|} = K_1$.

La valeur de K_1 peut alors être suffisamment petite pour expliquer la disparition presque quantitative des ions aluminium.

Pour les rapports $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} > 1$, il se forme des ions complexes $[AlF_6]^{3-}$.

Ces ions précipitent sous forme d'aluminofluorure d'aluminium $[AlF_6]Al$ et de cryolithe $[AlF_6]Na_3$.

La précipitation est régie par la coexistence des équilibres :

$$[AlF]^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + F^- \qquad K_1 = \frac{|Al^{3+}| \,.\, |F^-|}{|[AlF]^{++}|}$$

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows AlF^{++} + 5F^- \qquad K_6 = \frac{|[AlF^{++}| \,.\, |F^-|^5}{|[AlF_6]^{3-}|}$$

$$s = |[AlF_6]^{3-}| \,.\, |Al^{3+}| \qquad \text{d'où} \qquad |Al^{3+}|^2 . |F^-|^6 = K_1 . K_6 . s = k^2$$

$$|Al^{3+}| \,.\, |F^-|^3 = k.$$

Remarques. — Il est possible qu'il se forme aussi l'ion $[AlF_2]^+$ (63). L'existence de ce complexe ne changerait rien aux résultats précédents. Nous ne pouvons pas prouver son existence car pour les rapports inférieurs à 3, nous ne connaissons pas la concentration des ions fluorhydriques libres (inférieure à 10^{-5}).

Il est probable que l'ion $[AlF_2]^+$ est dismuté suivant la réaction :

$$2[AlF_2]^+ \rightarrow [AlF]^{++} + \tfrac{1}{2}\underset{\downarrow}{[AlF_6]Al}.$$

— La détermination de la constante de dissociation de l'ion $[AlF]^{++}$ et éventuellement celle de $[AlF_2]^+$ sont impossibles pour la même raison.

— La cryolithe laisse en solution beaucoup plus d'ions $[AlF_6]^{3-}$ que l'aluminofluorure d'aluminium. La précipitation de ce dernier n'est donc pas gênée par la présence de cryolithe.

II. — DOMAINE DE STABILITÉ DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS. — Dans l'étude précédente, nous avons montré l'existence possible de certains ions

et composés peu solubles. Nous allons maintenant préciser les domaines d'existence de ces différents composés.

Interprétation du diagramme de la figure 20. — Nous avons rassemblé tous les résultats dans la figure 20. Voici quelques remarques utiles pour interpréter le diagramme.

— Dans chaque région, les réactions nous renseignent sur l'évolution des ions ou composés peu solubles au cours de l'addition de soude.

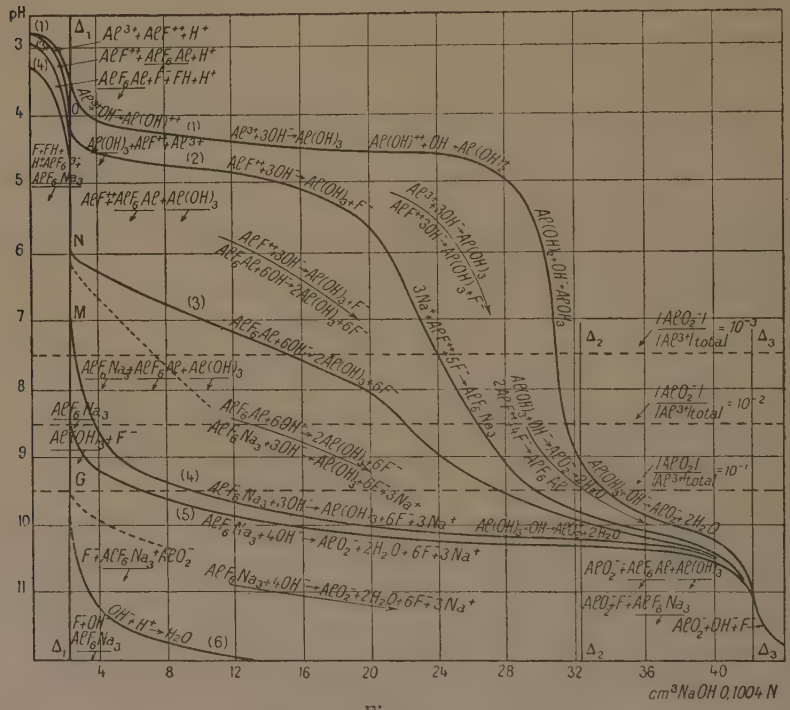


Fig. 20.

— La courbe séparant deux zones correspond à une réaction quantitative. La réaction est indiquée sur la courbe.

— Les droites Δ_1 ; Δ_2 ; Δ_3 indiquent respectivement la fin de neutralisation de l'acidité libre, la fin de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium, la fin de redissolution de l'hydroxyde en aluminate.

— A droite du diagramme, nous avons indiqué les teneurs en aluminate des solutions contenant un précipité d'hydroxyde en fonction du pH.

— Toutes les courbes tracées, sauf la courbe 5, sont expérimentales.

Stabilité de l'aluminate. — La courbe 1 du diagramme 20 (courbe supérieure) représente la neutralisation du chlorure d'aluminium par la soude. Au voisinage de la droite Δ_1, la précipitation de l'hydroxyde commence. Au voisinage de Δ_2, la précipitation s'achève. En milieu plus alcalin l'hydroxyde se redissout conformément à la réaction :

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

La redissolution exige un équivalent de soude pour un ion aluminium initial.

Domaine d'existence de l'aluminate. — Considérons une solution contenant un précipité d'hydroxyde d'aluminium. A chaque *p*H, il existe en solution de l'aluminate $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$.

La concentration de l'aluminate satisfait à la relation :

$$s = |AlO_2^-| \,.\, |H^+| = 10^{-12,8}.$$

Nous pouvons, en conséquence, tracer sur la figure 20 les droites à *p*H constant correspondant à des rapports $\frac{\text{(aluminate formé)}}{\text{(aluminate possible)}}$ égaux à 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}.

Remarques. — Les ions aluminate ne forment pas d'ions complexes avec les ions fluorhydriques. S'ils en formaient, la concentration des ions aluminate libres ne pourrait plus être déduite facilement de la mesure du *p*H.

— Nous verrons qu'avec une quantité suffisante de fluorure, les ions aluminate ne sont plus stables. Ils disparaissent pour donner les ions complexes $[AlF_6]^{3-}$ et de la cryolithe :

$$3Na^+ + AlO_2^- + 6F^- + 4H^+ \rightarrow \underset{\downarrow}{[AlF_6]Na_3} + 2H_2O.$$

Courbe correspondant à la réaction :

$$[AlF_6]^{3-} + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 6F^-.$$

Quand nous formons de l'aluminate par neutralisation d'un sel d'aluminium par la soude, il précipite intermédiairement de l'hydroxyde d'aluminium :

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3} \qquad \text{et} \qquad Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO^- + 2H_2O.$$

Si nous complexons les ions aluminium, nous abaissons le *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde. A un *p*H donné, il existera dans ce cas moins d'hydroxyde précipité qu'en l'absence de complexe. La teneur des solutions en aluminate ne dépendant que du *p*H, il en résulte que pour un complexe convenable, l'hydroxyde précipité

pourra être juste dissous. Nous aurons, dans ce cas, la réaction directe :

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O;$$

ou bien, en tenant compte du complexe formé :

$$[AlF_6]^{3-} + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 6F^- + 2H_2O.$$

La construction de la courbe correspondant à cette réaction peut s'effectuer point par point (courbe (5) de la figure 20). En effet, à un pH donné nous connaissons la quantité d'hydroxyde d'aluminium qui doit se dissoudre en formant de l'aluminate car $| AlO_2^- | . | H^+ | = 10^{-12,8}$. Il est alors facile de déterminer la quantité de soude qu'il a fallu ajouter au sel initial d'aluminium pour précipiter cet hydroxyde et le redissoudre. Nous avons ainsi l'ordonnée et l'abscisse du point cherché.

Remarques. — La courbe (5) peut être déduite simplement de la courbe (1) (redissolution de l'hydroxyde d'aluminium en milieu alcalin). En effet, nous avons :

Courbe (1) : $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$

Courbe (5) : $Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$

Pour former dans ces deux réactions la même quantité d'aluminate, c'est-à-dire avoir le même pH (à cause de $s = | AlO_2^- | . | H^+ |$), il faut ajouter dans la seconde quatre fois plus de soude que dans la première. En conséquence, la courbe (5) se déduit de la courbe (1) en dilatant quatre fois les abscisses (affinité d'axe horizontal et de rapport 4).

— Au-dessous de la courbe (5) il n'existe pas d'hydroxyde d'aluminium précipité.

— Si la solution est telle que le pH de début de précipitation soit par exemple en G (fig. 20, en bas à gauche), lorsqu'on ajoute de la soude, le point figuratif descend le long de Δ_1. Lorsqu'il atteint G il se forme directement de l'aluminate. La courbe de neutralisation prend l'aspect de la partie pointillée.

— Il est possible de calculer approximativement la constante d'équilibre de la réaction :

$$[AlF_6]^{3-} + 4OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O + 6F^-; \qquad K = \frac{| AlO_2^- | . | F^- |^6}{| [AlF_6]^{3-} | . | OH^- |^4}.$$

Nous pouvons, en effet, décomposer cette réaction en trois :

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows Al^{3+} + 6F^-; \qquad K_6 = \frac{| Al^{3+} | . | F^- |^6}{AlF_6^{3-}}$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3; \qquad K_1 = \frac{| Al(OH)_3 |}{| Al^{3+} | . | OH^- |^3} = \frac{S_{Al(OH)_3}}{s}$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 2H_2O ; \qquad K_2' = \frac{|\,AlO_2^-\,|\,.\,|\,H_2O\,|^2}{|\,Al(OH)_3\,|\,.\,|\,OH^-\,|}$$

d'où :

$$\frac{|\,AlO_2^-\,|\,.\,|\,H^+\,|}{|\,Al(OH)_3\,|} = K_2 = \frac{s'}{S_{Al(OH)_3}}.$$

Nous en tirons :

$$K = \frac{|\,AlO_2^-\,|\,.\,|\,F^-\,|^6}{|\,[AlF_6]^{3-}\,|\,.\,|\,OH^-\,|^4} = \frac{K_6\,K_1\,K_2}{K_{H_2O}} = \frac{K_6}{K_{H_2O}} \times \frac{s'}{s}.$$

Nous avons :

$$K_6 = 10^{-27} ; \qquad s = 10^{-33,8} ; \qquad s' = 10^{-13} ; \qquad K_{H_2O} = 10^{-14,2}$$

d'où :

$$K = \frac{|\,AlO_2^-\,|\,.\,|\,-F\,|^6}{|\,[AlF_6]^{3-}\,|\,.\,|\,OH^-\,|^4} = 10^{8,2}.$$

Courbe du pH dû à la soude en excès. — La courbe (6) (fig. 20, en bas à gauche) représente la variation du *p*H d'une solution de soude en fonction de sa concentration. Au-dessous de cette courbe les ions $[AlF_6]^{3-}$ sont stables ; il ne se forme plus d'aluminate. Ce résultat ne peut être atteint qu'avec un excès considérable de fluorure.

Nous pouvons, par exemple, déterminer la quantité de fluorure qu'il faut ajouter à une solution de chlorure d'aluminium centième moléculaire pour qu'à *p*H 13 la concentration de l'aluminate formé soit inférieure à 10^{-5}.

Nous avons donc :

$$\frac{|\,[AlF_6]^{3-}\,|}{|\,AlO_2^-\,|} = 10^3 ; \qquad |\,OH^-\,| = 10^{-1,2}$$

$$K = \frac{|\,AlO_2^-\,|\,.\,|\,F^-\,|^6}{|\,[AlF_6]^{3-}\,|\,.\,|\,OH^-\,|^4} = 10^{8,2} \qquad \text{d'où} \qquad |\,F^-\,| = 10.$$

Il faudra donc environ 1 000 ions fluorhydriques pour 1 ion aluminium. Lorsqu'on ajoute de la soude dans cette solution, on décrit la courbe (6).

Domaine d'existence de l'hydroxyde d'aluminium (fig. 20 et 21). — L'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ est très peu soluble.

$$|\,Al^{3+}\,|\,.\,|\,OH^-\,|^3 = 10^{-33,8}.$$

Ce composé existe dans la zone comprise entre les courbes 1 et 5.

Pratiquement, la quantité d'hydroxyde s'accroît :

— Quand le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ diminue ; c'est-à-dire quand on remonte vers le haut du diagramme.

— Quand on ajoute de la soude, c'est-à-dire quand on se déplace vers la droite.

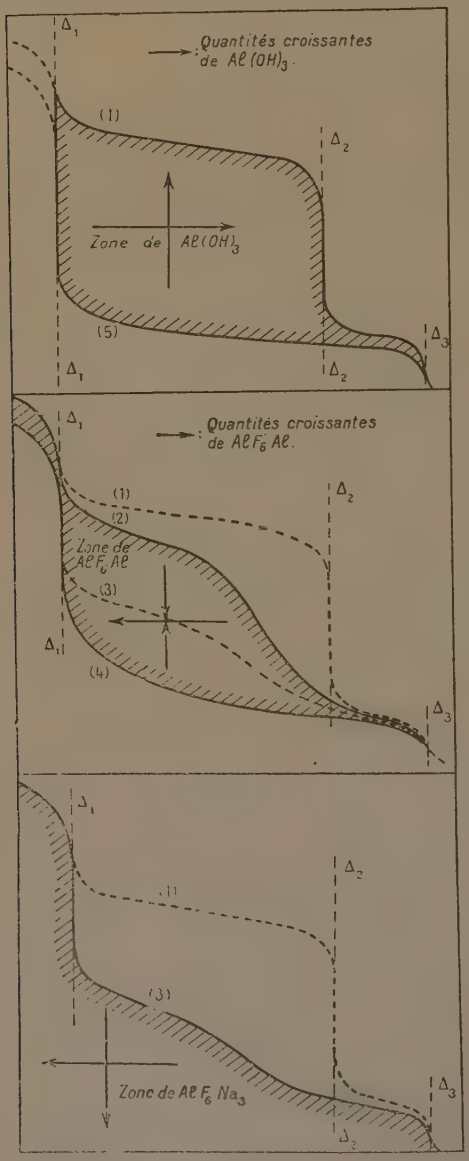


Fig. 21, 22, 23.

Domaine d'existence de l'aluminofluorure d'aluminium $[AlF_6]Al$. — Ce composé peu soluble existe dans le domaine situé entre les courbes (2) et (4) (fig. 20 et 22). Il commence à se former quand les ions $[AlF_6]^{3-}$ apparaissent. L'aluminofluorure d'aluminium est formé quantitativement lorsque le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} = 3$. Pour les rapports compris entre 3 et 6, l'aluminofluorure se redissout en donnant les ions complexes $[AlF_6]^{3-}$; $[AlF_6]Al + 6F^- \rightarrow 2[AlF_6]^{3-}$ et de la cryolithe $[AlF_6]^{3-} + 3Na^+ \rightarrow \underline{[AlF_6]Na_3}$.

Il disparaît pour le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})} = 6$.

Remarques. — Quand nous ajoutons de la soude dans une solution contenant un précipité d'aluminofluorure d'aluminium, le précipité se transforme en hydroxyde. La transformation est possible grâce à la grande différence des produits de solubilité :

$$|Al^{3+}| \cdot |OH^-|^3 = 10^{-34} \quad (1);$$
$$|[AlF_6]^{3-}| \cdot |Al^{3+}| = 10^{-9,4} \quad (2).$$

Par exemple, pour le

rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})} = 3$, et pour $p\text{H} = 7$, si l'hydroxyde ne se formait pas, nous aurions :

$$| [AlF_6]^{3-} | . | Al^{3+} | = 10^{-4,7}.$$

A ce pH l'hydroxyde impose $| Al^{3+} | = 10^{-13}$.

Le produit de solubilité (1) étant dépassé, l'hydroxyde précipite. La concentration des ions aluminium diminue et l'équation (2) n'est plus satisfaite. L'aluminofluorure disparaît. Pour une quantité de soude suffisante, la transformation du précipité est complète.

La transformation de l'aluminofluorure d'aluminium en hydroxyde est relativement lente. Il est nécessaire d'attendre en chaque point que le pH se stabilise parfaitement pour établir expérimentalement les courbes.

Domaine d'existence de la cryolithe (fig. 20 et 23). — La cryolithe $[AlF_6]Na_3$ est peu soluble ($10^{-2,5}$ M = S). En admettant une dissociation totale de la partie dissoute, nous avons :

$$| [AlF_6]^{3-} | = 10^{-2,5}; \qquad | Na^+ | = 10^{-2},$$

d'où :

$$s = | [AlF_6]^{3-} | . | Na^+ |^3 = 10^{-8,5}$$

Le calcul montre que pour des solutions initiales, centièmes moléculaires, la cryolithe précipite dès que le rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Al^{3+} \text{ total})}$ dépasse 3.

Remarques. — La cryolithe précipite à côté des autres composés peu solubles (aluminofluorure ou hydroxyde d'aluminium). Comme elle est assez soluble, nos conclusions qualitatives ne subissent pas de perturbation.

— Dans la zone comprise entre les courbes (3) et (4) (fig. 20), la cryolithe précipite en même temps que l'aluminofluorure d'aluminium. Pour une proportion convenable de ces deux composés, nous pouvons avoir un précipité ayant la composition de la chiolite ($3F_3Al$, $5FNa$).

Conclusions. — Lorsque dans une solution neutre d'un sel d'aluminium, nous ajoutons du fluorure alcalin, il se forme des complexes de plus en plus stables.

Il apparaît d'abord des complexes peu riches en ions fluorhydriques tels que $[AlF]^{++}$ et peut-être $[AlF_2]^+$.

Il précipite ensuite un aluminofluorure d'aluminium $[AlF_6]Al$. Son produit de solubilité est : $s = | [AlF_6]^{3-} | . | Al^{3+} | = 10^{-9,4}$.

Le précipité se transforme enfin en cryolithe $[AlF_6]Na_3$. La cryolithe est peu soluble : $s = | [AlF_6]^{3-} | . | Na^+ |^3 = 10^{-8,5}$. Le complexe $[AlF_6]^{3-}$ a une constante de dissociation voisine de $K_6 = 10^{-27}$.

III. — Applications. — Les conclusions qualitatives que l'on peut tirer de l'étude des complexes fluorés à l'aluminium et du diagramme de la figure 20 sont valables pour les concentrations étudiées (Solution centième moléculaire de chlorure d'aluminium, neutralisée par de la soude dixième normale).

Ces conclusions subsistent pour les autres concentrations moyennant les remarques suivantes :

— En solution plus concentrée, les réactions de précipitation et de redissolution sont lentes. L'équilibre des réactions est difficile à obtenir.

— Pour des solutions dix fois plus concentrées les *p*H de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium sont diminués de 0,3 unité. Nous avons donc un déplacement des courbes vers les zones acides.

Pour avoir plus de précision dans l'étude de problèmes particuliers, il est nécessaire de tracer la famille de courbes correspondant à ces conditions.

Les complexes fluorhydriques de l'ion aluminium sont très importants :

— Au point de vue analytique, car ces ions coexistent souvent dans les corps minéraux et dans les produits industriels.

— Au point de vue industriel, car ils permettent certaines applications.

1. — *Composition des solutions au voisinage de la droite de fin théorique de précipitation de l'hydroxyde* (droite Δ_2, fig. 20). — Avant la précipitation totale de l'hydroxyde d'aluminium, il se forme des quantités appréciables d'aluminate. La quantité d'aluminate qui apparaît est d'autant plus importante que l'ion aluminium est plus complexé. Pour une solution contenant six fluorures pour un ion aluminium, il y a environ 40 o/o d'aluminate au voisinage de Δ_2.

2. — *Neutralisation des solutions d'aluminate par l'acide fluorhydrique.* — L'acide fluorhydrique intervient dans deux sortes de réactions :

Réactions de neutralisation. — L'acide neutralise la soude libre $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$; puis détruit les ions aluminate $H_3O^+ + AlO_2^- \rightarrow Al(OH)_3$.

Formation de complexes. — Les ions fluorhydriques complexent les ions aluminium qui peuvent apparaître. La réaction principale est la suivante :

$$Al^{3+} + 6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-}.$$

Pour mieux comprendre le processus de la neutralisation, examinons deux exemples :

a) *Neutralisation d'une solution d'aluminate de sodium par l'acide fluorhydrique* (fig. 24). — L'aluminate n'étant pas en présence de

soude libre, nous partons du point A. Au cours de la neutralisation le rapport $\frac{\text{(fluor total)}}{\text{(aluminium total)}}$ croît ; il passe pratiquement de o à 4 du point A au point C. Pendant la neutralisation il apparaît des précipités d'hydroxyde : $AlO_2^- + H_3O^+ \rightarrow \underline{Al(OH)_3}$ puis d'aluminofluorure d'aluminium : $2Al(OH)_3 + 6F^- + 6H_3O^+ \rightarrow \underline{[AlF_6]Al} + 12H_2O$.

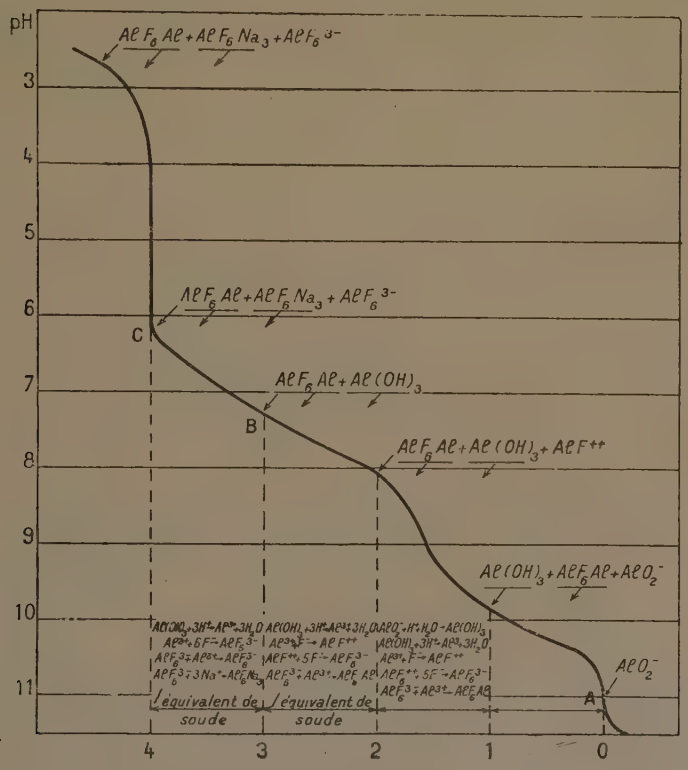


Fig. 24.

Après le point B des ions $[AlF_6]^{3-}$ apparaissent :

$$Al(OH)_3 + 6F^- + 3H_3O^+ \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 6H_2O$$

et :

$$[AlF_6]Al + 6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-}$$

et de la cryolithe précipite :

$$[AlF_3]^{-3} + 3Na^+ \rightarrow \underline{[AlF_6]Na_3}.$$

En C, l'hydroxyde achève de se transformer en aluminofluorure et en cryolithe. Au delà de C, l'aluminofluorure continue à former de la cryolithe $[AlF_6]Al + 6F^- + 3Na^+ \rightarrow \underline{2[AlF_6]Na_3}$.

b) *Neutralisation d'une solution d'aluminate et de soude par l'acide fluorhydrique* (fig. 25). — Nous neutralisons d'abord la soude libre de O à A. En A, les ions fluorhydriques qui existent dans la solution vont complexer l'aluminium plus énergiquement que dans le cas précédent. La courbe correspondante est en conséquence décalée vers les *p*H plus alcalins.

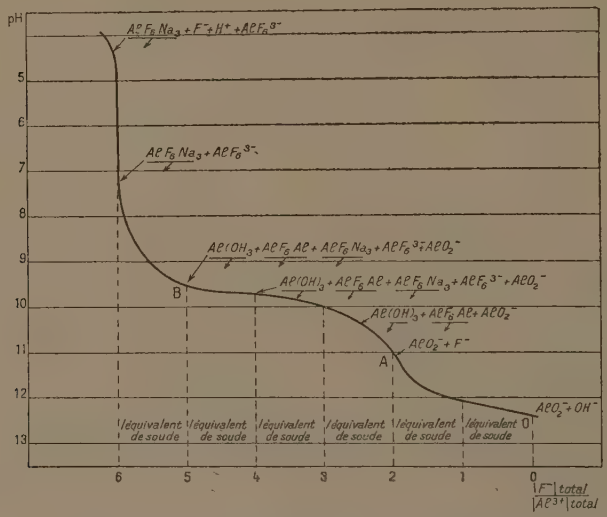


Fig. 25.

Remarques. — Si l'on veut suivre les phénomènes, il faut établir les courbes point par point. Pour avoir les coordonnées d'un point, il faut effectuer les trois opérations suivantes :

a) Fixer le point initial sur le diagramme de la figure 20. La connaissance de la composition de la solution permet de déterminer facilement ce point.

b) Déterminer l'abscisse du point final (à partir du point initial). En supposant l'acide fluorhydrique complètement ionisé, nous connaissons la quantité de soude neutralisée.

c) Déterminer l'ordonnée du point final. On calcule le rapport $\frac{\text{(fluor total)}}{\text{(aluminium total)}}$. Le rapport permet de fixer le point final sur la courbe expérimentale correspondante.

3. — *Action du fluorure de sodium sur une solution d'un sel d'aluminium.* — a) *Solution neutre* (solution ne possédant pas d'acidité libre).

Pour une solution centième moléculaire de chlorure d'aluminium ne possédant pas d'acidité libre, nous partons du point C sur la droite Δ_1 (fig. 18, p. 41).

Si nous ajoutons lentement une solution de fluorure de sodium nous augmentons le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$. Pour les rapports 1, 2, 3, nous passons respectivement aux points D, E, F. L'aluminium est de plus en plus complexé. Les ions et composés peu solubles coexistants en ces différents points sont les suivants :

Rapports $\frac{(F^-)}{(Al^{3+})}$

0 Al^{3+}

. . . . . $\rightarrow Al^{3+} + F^- \rightarrow [AlF]^{++}$

1 $[AlF]^{++}$

. . . . . $\rightarrow 2[AlF]^{++} + 4F^- \rightarrow \underline{[AlF_6]Al}\downarrow$

2 $[AlF]^{++} + \underline{[AlF_6]Al}\downarrow$

. . . . . $\rightarrow 2[AlF]^{++} + 4F^- \rightarrow \underline{[AlF_6]Al}\downarrow$

3 $\underline{[AlF_6]Al}\downarrow$

. . . . . $\rightarrow [AlF_6]Al + 6F^- \rightarrow 2[AlF_6]^{3-}$

$[AlF_6]^{3-} + 3Na^+ \rightarrow \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

4 $[AlF_6]^{3-} + \underline{[AlF_6]Al}\downarrow + \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

. . . . . $\rightarrow [AlF_6]Al + 6F^- \rightarrow 2[AlF_6]^{3-}$

$[AlF_6]^{3-} + 3Na^+ \rightarrow \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

5 $[AlF_6]^{3-} + \underline{[AlF_6]Al}\downarrow + \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

. . . . . $\rightarrow [AlF_6]Al + 6F^- \rightarrow 2[AlF_6]^{3-}$

$[AlF_6]^{3-} + 3Na^+ \rightarrow \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

6 $[AlF_6]^{3-} + \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

8 $[AlF_6]^{3-} + F^- + \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$

10 $[AlF_6]^{3-} + F^- + \underline{[AlF_6]Na_3}\downarrow$.

Les *p*H correspondant aux points D, E, F (fig. 18) sont mal déterminés, car en cet endroit, les courbes sont presque verticales.

b) *Solutions acides.* — Nous partons par exemple du point G (fig. 18). Si nous ajoutons lentement du fluorure de sodium, nous complexons l'aluminium et nous décrivons la verticale passant par G. Une partie des ions fluorhydriques est utilisée à reformer l'acide fluorhydrique $F^- + H_3O^+ \rightarrow FH + H_2O$.

Au début (pour les rapports $\frac{\text{(fluor total)}}{\text{(aluminium total)}}$ inférieurs à 3) la formation des complexes absorbe quasi-quantitativement les ions fluorhydriques. Pour les rapports supérieurs des ions fluorhydriques et de l'acide fluorhydrique apparaissent.

Les composés ou ions formés pour les différents rapports $\frac{\text{(fluor total)}}{\text{(aluminium total)}}$ sont sensiblement les mêmes que dans le cas précédent. Toutefois :

— le milieu est plus acide. Les *p*H sont, en conséquence, plus petits et les courbes plus serrées ;

— les complexes fluorés sont moins stables car l'excès d'ions hydrogène déplace l'équilibre $F^- + H_3O^+ \rightarrow FH + H_2O$ vers la formation d'acide fluorhydrique (la diminution de concentration des ions fluorhydriques libres dans la solution fait rétrograder les complexes).

4 — *Neutralisation par la soude d'une solution contenant un sel d'aluminium et du fluorure de sodium.* — Cette étude a été faite p. 41. La figure du diagramme 20 permet de résoudre facilement tous les problèmes qui se posent à ce sujet.

5. — *Mise en solution de la cryolithe.* — La cryolithe $[AlF_6]Na_3$ ou les mélanges contenant de la cryolithe sont difficiles à dissoudre complètement dans les réactifs ordinaires. La cryolithe est peu soluble dans l'eau (3×10^{-3} molécule par litre) La partie dissoute est complètement ionisée $[AlF_6]Na_3 \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 3Na^+$ (AlF_6H_3 est un acide fort complètement ionisé). Les ions $[AlF_6]^{3-}$ et Na^+ satisfont au produit de solubilité de la cryolithe.

$s = |[AlF_6]^{3-}| \cdot |Na^+|^3 = 10^{-8,5}$ (calculé à partir de la solubilité). Pour dissoudre la cryolithe, il faut détruire le complexe $[AlF_6]^{3-}$. Dans ce cas, en effet, le produit de solubilité n'étant plus satisfait, la cryolithe passera en solution.

Les différents moyens que nous possédons pour détruire le complexe $[AlF_6]^{3-}$ nous donneront les méthodes de mise en solution suivantes :

a) *Dissolution dans la soude.* — La cryolithe est soluble dans la soude suffisamment concentrée. Pour la portion de cryolithe dissoute, nous avons $\frac{\text{(fluor total)}}{\text{(aluminium total)}} = 6$. Ce rapport place le point initial en M de la figure 20 (intersection de la droite Δ_1 et de la courbe 4).

Lorsqu'on ajoute de la soude, l'hydroxyde d'aluminium précipite (Le point figuratif décrit la courbe 4, fig. 20) :

$$[AlF_6]^{3-} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 6F^-.$$

La cryolithe se transforme. En milieu plus alcalin, l'hydroxyde se dissout à son tour : $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$.

Au delà de *p*H 11, la cryolithe et l'hydroxyde sont complètement solubilisés. La solution contient alors les ions : AlO_2^- ; F^- ; Na^+ ; OH^-.

Remarque. — Nous supposons ici que la cryolithe est fraîchement préparée (par exemple par mélange de chlorure d'aluminium et de fluorure de sodium en proportions convenables).

— Dans les cas courants, la cryolithe évoluée est plus difficile à dissoudre. Une fusion à la soude est souvent nécessaire pour arriver à la dissolution.

Cette remarque est valable pour tous les modes de dissolution de la cryolithe, du fluorure d'aluminium, ou de l'hydroxyde d'aluminium.

b) *Dissolution dans les acides.* — La cryolithe est soluble dans certains acides forts concentrés comme l'acide nitrique.

L'ion complexe $[AlF_6]^{3-}$ est en équilibre avec ses composants :

$$[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows Al^{3+} + 6F^-. \qquad (1)$$

L'acide fluorhydrique est un acide faible ($pK = 3{,}5$) :

$$F^- + H_3O^+ \rightleftarrows FH + H_2O. \qquad (2)$$

En conséquence, en milieu très acide, l'équilibre (2) est déplacé vers la droite. La concentration des ions fluorhydriques libres dans la solution diminue. L'équilibre (1) est, par suite, déplacé vers la droite. L'ion complexe $[AlF_6]^{3-}$ se détruit et la cryolithe se dissout. Après dissolution, les ions en présence sont :

$$Al^{3+} ; [AlF]^{++} ; F^- ; FH ; H_3O^+ ; NO_3^-.$$

Remarques. — On ne passe pas directement des ions $[AlF_6]^{3-}$ aux ions F^-. Nous avons, au moins, les trois réactions suivantes :

$$2[AlF_6]^{3-} \rightarrow [AlF_6]Al + 6F^-$$
$$[AlF_6]Al \rightarrow 2[AlF]^{++} + 4F^-$$
$$[AlF]^{++} \rightarrow Al^{3+} + F^-.$$

— Pour solubiliser la cryolithe, il n'est pas utile d'aller jusqu'à la décomposition en ions Al^{3+} et F^-. Il suffit de détruire les ions $[AlF_6]^{3-}$. Nous pouvons nous arrêter par exemple à $[AlF]^{++}$ qui ne donne pas de précipité avec les ions en solution.

c) *Dissolution dans le chlorure d'aluminium.* — La cryolithe est

soluble dans les solutions de chlorure d'aluminium. Reprenons le point M de la figure 20. La solution contient des ions $[AlF_6]^{3-}$ et Na^+. Si nous ajoutons du chlorure d'aluminium le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})}$ diminue, et les ions $[AlF_6]^{3-}$ se détruisent. Ils donnent d'abord du fluorure d'aluminium :

$$[AlF_6]^{3-} + Al^{3+} \rightarrow [AlF_6]Al$$

puis :

$$[AlF_6]Al + 4Al^{3+} \rightarrow 6[AlF]^{++}.$$

Pour un excès suffisant de chlorure d'aluminium nous avons une dissolution complète (au moins cinq ions aluminium pour une molécule de cryolithe). Sur le diagramme de la figure 20, le point M au cours de l'addition de chlorure d'aluminium s'élève sur la droite Δ_1. En N la cryolithe est transformée en aluminofluorure d'aluminium. En O, la dissolution est complète. Les ions de la solution sont alors :

$$[AlF]^{++} ; Al^{3+} ; Cl^- ; Na^+.$$

Remarques. — Pour éviter la précipitation possible d'hydroxyde d'aluminium, on a avantage à acidifier légèrement la solution de chlorure d'aluminium.

— La solution finale peut être faiblement acide. Pour cette raison cette méthode de solubilisation de la cryolithe est l'une des plus intéressantes.

d) *Autres modes de dissolution.* — Il est possible, en plus des trois méthodes étudiées, de détruire les ions $[AlF_6]^{3-}$ en complexant énergiquement le fluor. Dans ce cas, l'équilibre $[AlF_6]^{3-} \rightarrow Al^{3+} + 6F^-$ est déplacé vers la droite.

Les ions stannique, zirconium, borique fournissent les complexes fluorés les plus stables.

L'acide borique forme des complexes d'addition et l'ion BF_4^-. Ils détruisent les ions $[AlF_6]^{3-}$ en donnant des complexes moins riches en fluor. La cryolithe se dissout en conséquence dans une solution chaude d'acide borique.

6. — *Mise en solution de l'aluminofluorure d'aluminium* $[AlF_6]Al$. — L'aluminofluorure d'aluminium $[AlF_6]Al$ ou fluorure d'aluminium AlF_3 est difficile à mettre en solution. Ce composé peu soluble dans l'eau a un produit de solubilité :

$$s = | [AlF_6]^{3-} | . | Al^{3+} | = 10^{-9,4}.$$

Pour dissoudre le fluorure d'aluminium, il faut :

— ou bien détruire les ions $[AlF_6]^{3-}$,

— ou bien transformer les ions aluminium en ions $[AlF_6]^{3-}$ sans ajouter de cation susceptible de précipiter une cryolithe.

Dans les deux cas le produit de solubilité n'étant plus satisfait le fluorure d'aluminium se dissoudra.

a) *Dissolution par destruction des ions* $[AlF_6]^{3-}$. — Nous avons pour cela les mêmes méthodes que pour solubiliser la cryolithe. Le fluorure d'aluminium est soluble dans la soude, les acides concentrés, le chlorure d'aluminium, l'acide borique.

b) *Dissolution par élimination des ions aluminium.* — Le plus simple est de transformer les ions aluminium Al^{3+} en ions $[AlF_6]^{3-}$ en ajoutant de l'acide fluorhydrique.

La solution ne contenant pas d'ions tels que Na^+, aucune précipitation n'aura lieu.

7. — *Etude critique du dosage acidimétrique de l'aluminium utilisant les complexes fluorhydriques* (Méthode de Craig (64) et de Travers (65)). — a) *Principe de la methode.* — Neutralisation de la solution acide d'un sel d'aluminium par la soude. On arrête le dosage à l'apparition persistante de la couleur de la phénolphtaléine.

La réaction correspond après neutralisation de l'acide libre fort à l'équation $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3}$.

— Adjonction de fluorure de potassium pour dissoudre l'hydroxyde formé :

$$Al(OH)_3 + 6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 3OH^-.$$

— Dosage des ions oxhydriles libérés dans la réaction précédente par l'acide titré $OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$.

Pour un ion aluminium, il y a libération de trois oxhydriles. Le dosage de ces derniers permet donc de connaître directement le titre de la solution en aluminium.

b) *Examen critique de la méthode* (voir fig. 26). — *Première réaction : Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium* (fig. 26, partie gauche). — Nous partons d'une solution acide de chlorure d'aluminium par exemple centième moléculaire. Le point de départ est en A de la figure 26.

De A à B, nous neutralisons l'acide fort en excès (ici l'acide chlorhydrique) :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O.$$

De B à C, nous précipitons de l'hydroxyde d'aluminium :

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Al(OH)_3}.$$

En C, la précipitation est totale.

Deuxième réaction : Action du fluorure de potassium. — Supposons que nous mettions suffisamment de fluorure pour que nous

ayons $\frac{\text{(fluor total)}}{\text{(aluminium total)}} = 10$ (ce rapport correspond aux méthodes décrites).

L'hydroxyde se transforme pour donner des ions $[AlF_6]^{3-}$ et de l'aluminate AlO_2^-.

Nous avons :

$$Al(OH)_3 + 6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 3OH^- \qquad (1)$$

et :

$$3Al(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow 3AlO_2^- + 6H_2O. \qquad (2)$$

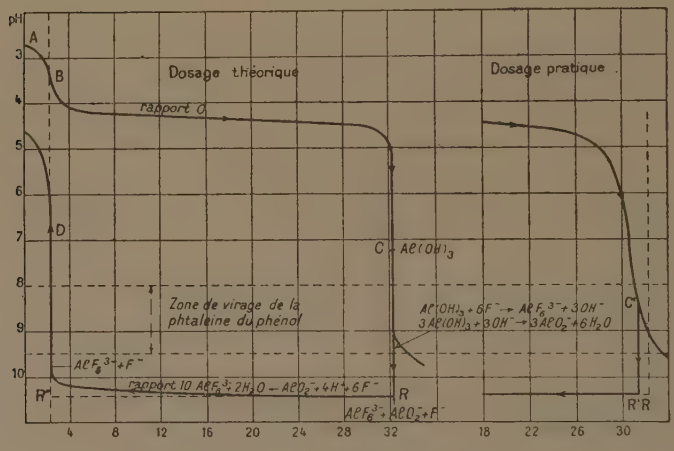


Fig. 26.

Nous avons pratiquement trois ions AlO_2^- pour un ion $[AlF_6]^{3-}$. Ce résultat est contraire aux interprétations des auteurs qui supposent que seule la réaction (1) a lieu. Pour vérifier ces résultats d'une autre façon, il suffit d'examiner la position du point en question sur la figure 20. Le point représentatif est en R à l'intersection de la droite Δ_2 et de la courbe correspondant au rapport 10. Dans cette région, nous avons l'équilibre :

$$[AlF_6]^{3-} + 4OH^- \rightleftarrows AlO_2^- + 6F^- + 2H_2O.$$

Au point R, nous avons $\frac{(AlO_2^-)}{([AlF_6]^{3-})} = 3.$

Troisième réaction : Neutralisation de l'aluminate formé par l'acide titré. — Nous neutralisons ici l'aluminate formé et non les ions oxhydriles.

Nous avons :

$$AlO_2^- + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 2H_2O.$$

Pendant la neutralisation nous décrivons, sur la figure 26, la portion de courbe RD.

Notre figure théorique montre que la méthode est en principe correcte. Cependant elle présente les inconvénients suivants :

— l'indicateur (la phénolphtaléine) est mal choisi. Le virage a lieu sur la partie arrondie de la courbe, il est peu net. Le bleu de bromothymol virant de *p*H 6,0 à 7,6 serait meilleur, car situé au milieu des parties verticales des courbes. Comme pour la phénolphtaléine, le même indicateur pourrait convenir en C et en D ;

— le point C de fin de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium est faussé par les phénomènes d'adsorption et par la formation de complexes chlorhydriques. Nous savons que pratiquement la courbe se présente comme l'indique la figure 26 (partie droite). L'erreur peut atteindre plusieurs pour cent. Il est possible d'annuler cette erreur en dépassant le point équivalent et en faisant bouillir la solution. Dans ces conditions, les grains grossissent et l'adsorption disparaît. De plus, à cette température, les complexes chlorhydriques peu stables sont détruits. Il faut ensuite revenir au point équivalent par de l'acide titré. Ce correctif est inapplicable à la méthode examinée car elle nécessite un hydroxyde non évolué ;

— la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium dans le fluorure de potassium est difficile. Les auteurs ont quelquefois fait bouillir la solution pour hâter la dissolution. Le résultat est mauvais, car une partie de l'hydroxyde a le temps d'évoluer et de devenir peu soluble.

Le virage de l'indicateur étant situé approximativement en C′ (fig. 26, partie droite), il en résulte après dissolution de l'hydroxyde dans le fluorure le point R′. La distance RR′ permet d'évaluer l'erreur relative commise sur la détermination de l'aluminium.

Erreur relative : $\frac{RR'}{RR''} = 1$ o/o dans de bonnes conditions.

L. J. Snyder (66) a modifié la méthode ; il l'a rendue plus précise et plus rapide. Quoique ayant un mode opératoire voisin, la méthode de Snyder est théoriquement tout à fait différente des précédentes.

Nous donnons ici le principe de la méthode :

— On ajoute du tartrate neutre (Nous représentons par T, l'ion tartrique) dans la solution. On a formation d'un complexe (64) (68) :

$$Al^{3+} + nT + 3H_2O \rightarrow \text{complexe tartrique} + 3H_3O^+.$$

— On neutralise les trois H_3O^+ formés par la soude :

$$3H_3O^+ + 3OH^- \rightarrow 6H_2O.$$

— On ajoute dans la solution du fluorure neutre. Les ions fluorhydriques détruisent le complexe tartrique pour former un complexe peu stable : complexe tartrique + $6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-} + (nT)^{3-}$.

— On titre les ions $(nT)^{3-}$ par de l'acide titré :

$$(nT)^{3-} + 3H_3O^+ \rightarrow nT + 3H_2O.$$

8. — *Etude critique du dosage du fluor par le chlorure d'aluminium* (69 à 73) (Méthodes de Treadwell et Köhl, de Harms et Jander, etc...).

Principe. — Cette méthode repose sur les deux faits suivants :

a) L'ion fluor forme avec les ions aluminium un complexe stable $[AlF_6]^{3-}$.

b) Ce complexe est le plus riche en fluor que l'aluminium puisse former.

Si, dans une solution de fluorure de sodium, nous ajoutons une solution faiblement acide de chlorure d'aluminium, nous avons formation du complexe $[AlF_6]^{3-}$: $Al^{3+} + 6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-}$.

L'excès de fluorure stabilise le complexe formé. Lorsque le fluorure est entièrement complexé (c'est-à-dire un ion aluminium pour six fluorures), un excès d'ions aluminium fait varier appréciablement le *p*H. Les méthodes de dosage reposant sur ces réactions consistent à repérer la variation de *p*H ou à déterminer l'apparition de l'excès d'ions aluminium.

Pratiquement aucune de ces méthodes ne donne de résultat précis car le complexe $[AlF_6]^{3-}$ n'est pas assez stable.

Pour mieux comprendre cette impossibilité, examinons les deux cas principaux :

a) *Variation du pH en fonction de l'addition de chlorure d'aluminium* (fig. 27). — Les courbes pointillées de la partie gauche de la figure 27 sont la reproduction du début des courbes de neutralisation des solutions de chlorure d'aluminium par la soude de la figure 18.

Nous ajoutons du chlorure d'aluminium *acide* dans le fluorure.

Le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ diminue et l'acidité libre augmente.

Au cours de la réaction, nous avons les lois de variation suivantes :

TABLEAU XV

$(Al^{3+}$ ajouté)	a	$2a$	$4a$
$\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})}$	$4b$	$2b$	b
Acidité libre	C	2C	4C

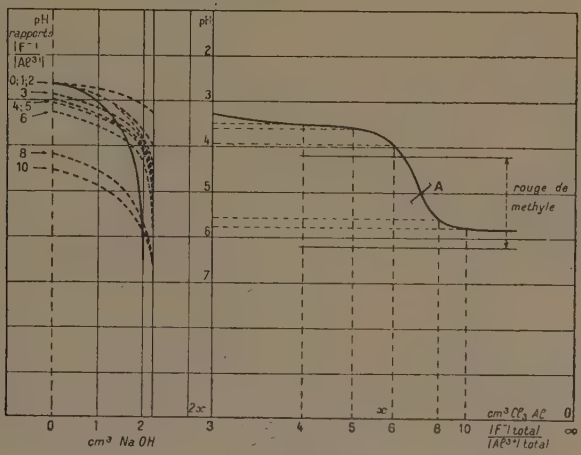


Fig. 27.

Nous avons arbitrairement choisi dans cet exemple :

— La concentration du fluorure initial à titrer $(F^-) = 10^{-1,2}$ de façon que le complexe $[AlF_6]^{3-}$ corresponde à $(Al^{3+}) = 10^{-2}$, c'est-à-dire la concentration utilisée dans l'établissement des courbes.

— L'acidité libre du chlorure d'aluminium (ici nous avons titré le fluorure par une solution dixième moléculaire de chlorure d'aluminium, centième normale en acide chlorhydrique).

Pour une quantité donnée de chlorure d'aluminium versée dans le fluorure, nous pouvons calculer le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Al^{3+}\text{ total})}$ et l'acidité libre du milieu.

Ces nombres déterminent les coordonnées d'un point de la courbe. La courbe pleine (fig. 27, partie gauche) a ainsi été tracée point par point.

La partie droite de la figure 27 indique la variation du *p*H en fonc-

tion des quantités de chlorure d'aluminium ajoutées. Pour chaque quantité de chlorure d'aluminium le *p*H a été pris sur la partie gauche de la figure.

La courbe obtenue présente bien une variation brusque de *p*H au voisinage du rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})} = 6$. Mais nous remarquons que :

— La variation de *p*H n'est pas suffisante pour donner un résultat précis (variation d'une unité et demie de *p*H).

— Le point d'inflexion A de la courbe ne correspond pas exactement au rapport 6. Ce décalage provient de la stabilité insuffisante du complexe $[AlF_6]^{3-}$.

En résumé, ce dosage est très peu précis. Il a été expérimenté (73) avec le rouge de méthyle.

b) *Variation de la concentration des ions aluminium libres en fonction de l'addition de chlorure d'aluminium* (fig. 28). — Nous avons déterminé la concentration des ions aluminium libres en fonction du rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$. Jusqu'au rapport 5, nous avons calculé cette concentration en utilisant le *p*H de début de précipitation de l'hydroxyde. Au delà du rapport 5, il n'y a plus en solution que le complexe $[AlF_6]^{3-}$.

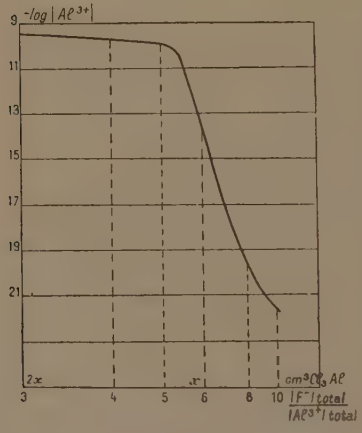


Fig. 28.

Nous calculons alors la concentration des ions aluminium par l'intermédiaire de la constante de stabilité du complexe :

$$K_6 = 10^{-27} = \frac{|\ Al^{3+}\ |\ .\ |\ F^-\ |^6}{|\ [AlF_6]^{3-}\ |}.$$

Nous avons les résultats approchés suivants :

Tableau XVI

Rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Al^{3+}\ \text{total})}$ . . .	1	2	3	4	5	6	8	10
$\|\ Al^{3+}\ \|$ libre . . .	$10^{-4,7}$	$10^{-6,5}$	$10^{-9,5}$	$10^{-9,8}$	10^{-10}	10^{-14}	10^{-20}	$10^{-21,5}$

Ces valeurs nous ont permis de construire la courbe de la figure 28. Le complexe $[AlF_6]^{3-}$ n'étant pas très stable, les ions aluminium n'apparaissent pas brusquement. Il n'existe pas de point d'inflexion net sur la courbe. Cette méthode se heurte de plus à la difficulté de repérer les très petites quantités d'ion aluminium.

Remarque. — Greeff (72) a essayé de doser l'ion fluorhydrique par le chlorure ferrique. Les ions ferriques libres qui apparaissent étaient mis en évidence par le sulfocyanure qui donne le complexe rouge $[Fe(SCN)]^{++}$. Cette méthode, aujourd'hui périmée, présentait deux inconvénients :

— Le complexe $[FeF_6]^{-3}$ n'est pas assez stable. Les résultats étaient améliorés en précipitant $[FeF_6]Na_3$ par une solution de chlorure de sodium (l'équilibre $[FeF_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6F^-$ était déplacé vers la gauche).

— Le sulfocyanure n'est pas assez sensible. Le complexe rouge était rassemblé dans l'éther.

En résumé, le dosage des fluorures en solution par le chlorure ferrique ou d'aluminium ne présente actuellement plus d'intérêt.

9. — *Dosage acidimétrique de l'ion aluminium en présence d'ions ferriques* (voir (43)).

COMPLEXES FLUORHYDRIQUES DES IONS GALLIUM ET INDIUM

I. — Complexes fluorhydriques du gallium

Les ions gallium forment avec les fluorures des complexes peu stables. Nous avons étudié ces complexes avec les mêmes méthodes que ceux de l'aluminium (voir p. 40).

1. — Courbes de précipitation de l'hydroxyde de gallium en présence de fluorure. — Nous avons versé de la soude titrée dans des solutions contenant des quantités variables d'ions gallium et fluorhydriques en suivant le *p*H avec un *p*H-mètre à électrode de verre.

Nous avons travaillé avec les solutions suivantes :

Soude : 0,1006 N ; fluorure de sodium : 0,1480 M ; chlorure de gallium : 0,0492 M.

Nous avons ajouté à 15 cm³ de solution de chlorure de gallium du fluorure pour que le rapport $\frac{(F^-\ \text{total})}{(Ga^{3+}\ \text{total})}$ prenne successivement les valeurs 1, 2, 3, 4, 6, 8. Avant neutralisation, le volume était amené à 90 cm³ avec de l'eau distillée.

Nous représentons sur la figure 29, les courbes obtenues.

Remarques. — Les numéros placés sur les courbes correspondent aux valeurs du rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$.

— Le *p*H d'équilibre est rapidement atteint dans la première partie des courbes. Au voisinage du deuxième point d'inflexion, au contraire, l'addition de soude fait croître brusquement le *p*H. Il diminue ensuite lentement pendant une heure au moins. Nous savons que cette anomalie est due au fait que les micelles d'hydroxyde $Ga(OH)_3$ adsorbent les derniers ions gallium et ne les désorbent, en présence de soude, que très lentement.

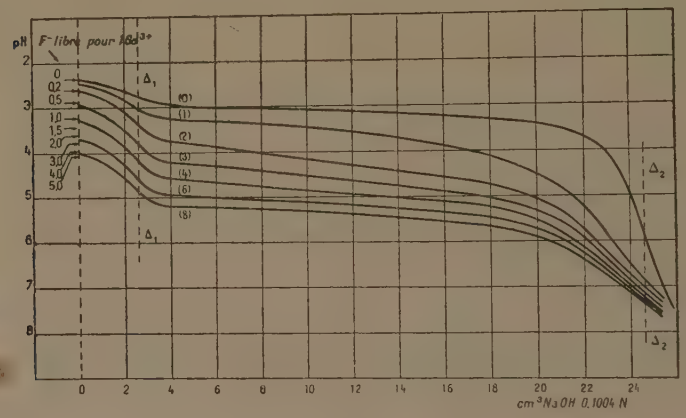


Fig. 29.

2. — Interprétation des courbes. — Les complexes fluorés sont trop peu stables pour que nous puissions en déduire leurs formules et constantes de stabilité. Aucun des complexes formés n'étant particulièrement stable, ni susceptible de donner un composé peu soluble avec les anions ou les cations de la solution, il en résulte un passage progressif d'un complexe aux suivants quand on ajoute du fluorure.

Les courbes se décomposent en trois parties :

a) *Partie des courbes situées à gauche de* Δ_1. — Nous neutralisons l'acidité libre de la solution : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$.

Lorsqu'on est en présence de fluorure libre, on neutralise l'acide fluorhydrique formé : $FH + OH^- \rightarrow H_2O + F^-$.

La courbe de neutralisation est d'autant plus abaissée qu'il y a plus de fluorure libre (Le *p*H est en effet donné en première approximation par la formule : $pH = pK + \log . \frac{|F^-|}{|FH|}$. Lorsque $|F^-|$ croît, le *p*H augmente).

Comme dans le cas de l'aluminium, nous pouvons déterminer pour une valeur donnée du rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$ la quantité de fluorure qui n'est pas complexée au gallium. A cet effet, nous avons mesuré le *p*H de solutions de fluorure qui contenaient la même quantité d'acide libre que les solutions de gallium. Nous avons porté les valeurs trouvées à l'extrême gauche de la figure 29.

Remarque. — Il est indispensable d'équilibrer les forces ioniques des solutions à comparer. Pour cela, il faut spéculer sur les complexes qui existent dans des conditions données. Comme les complexes sont peu stables, pour un certain rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$ il en coexiste plusieurs.

Ces résultats sont donc approximatifs.

Nous résumons dans le tableau XVII la composition approximative des solutions, pour les différentes valeurs du rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$:

TABLEAU XVII

Rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(Ga^{3+} \text{ total})}$	Composition de la solution
1	$[GaF]^{++}$ + très peu Ga^{3+}.
2	Peu $[GaF]^{++}$ + $[GaF_2]^+$.
3	$[GaF_2]^+$ + GaF_3.
4	Peu $[GaF_2]^+$ + GaF_3 + peu $[GaF_4]^-$.
6	GaF_3 + $[GaF_4]^-$.
8	Peu GaF_3 + $[GaF_4]^-$ + peu des complexes suivants.

Pour obtenir l'ion complexe $[GaF_6]^{3-}$, il faut ajouter un excès considérable de fluorure. Cet essai est sans intérêt pour nous, car les variations de *p*H sont très faibles.

b) *Partie des courbes comprise entre* Δ_1 *et* Δ_2. — Dans cette région, on a précipitation de l'hydroxyde $Ga(OH)_3$:

$$Ga^{3+} + 3OH^- \rightarrow \underset{\downarrow}{Ga(OH)_3}.$$

Les complexes fluorés étant peu stables et l'hydroxyde très peu soluble ($s = 10^{-36,5}$) la précipitation a lieu même en présence de beaucoup de fluorure ; on observe seulement une augmentation du *p*H de début de précipitation. Nous pouvons, à l'aide du produit de solubilité de l'hydroxyde $|Ga^{3+}| \cdot |OH^-|^3 = 10^{-36,5}$ et du *p*H de début de préci-

pitation, calculer l'activité des ions gallium libres dans nos solutions. Nous résumons ces calculs dans le tableau suivant :

TABLEAU XVIII

Rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Ga^{3+}\text{ total})}$	*p*H de début de précipitation	Activité de Ga^{3+} libre	$\frac{\lvert Ga^{3+}\text{ libre}\rvert}{\lvert Ga^{3+}\text{ total}\rvert}$
0	2,95	$10^{-2,75}$	1
1	3,20	$10^{-3,5}$	$10^{-0,75} = 0,18$
2	3,65	$10^{-4,85}$	$10^{-2,10}$
3	4,15	$10^{-6,35}$	$10^{-3,60}$
4	4,50	$10^{-7,4}$	$10^{-4,65}$
6	4,90	$10^{-8,6}$	$10^{-5,85}$
8	5,15	$10^{-9,35}$	$10^{-6,60}$

Remarque. — Pour le rapport $\frac{(F^-\text{ total})}{(Ga^{3+}\text{ total})} = 1$, nous voyons que les 5/6 du gallium sont complexés. Nous savons, d'autre part, qu'il ne reste sensiblement plus de fluorure libre. Ces résultats démontrent l'existence de l'ion GaF^{++}.

c) *Partie des courbes située à droite de* Δ_2. — Dans cette zone, l'hydroxyde, complètement précipité, se redissout à l'état de gallate : $Ga(OH)_3 + OH^- \rightarrow GaO_2^- + 2H_2O$.

La présence d'ions fluorhydriques ne change rien à cette courbe.

3. — EXISTENCE DE L'ION $[GaF_6]^{3-}$. — Les courbes précédentes ne mettent pas en évidence l'ion $[GaF_6]^{3-}$. Dans les solutions riches en fluorure, il coexiste probablement en petite quantité avec les autres ions.

Il est possible de stabiliser l'ion complexe $[GaF_6]^{3-}$ en formant avec lui un composé peu soluble.

En solution assez concentrée, on peut précipiter $[GaF_6]Na_3$ ou $[GaF_6](NH_4)_3$ (78). Si la solution ne contient pas de cation alcalin, il peut précipiter $[GaF_6]Ga$ (improprement écrit GaF_3). C'est le cas, par exemple, lorsqu'on dissout l'hydroxyde $Ga(OH)_3$ dans l'acide fluorhydrique (78) (79).

II. — COMPLEXES FLUORHYDRIQUES DE L'INDIUM

Les ions indium forment avec les fluorures des complexes peu stables. En solution, ces complexes sont détruits car il précipite des sels basiques très peu solubles.

Nous représentons figure 30 la courbe (1) de précipitation de

l'hydroxyde $In(OH)_3$ et la courbe (2) correspondant à une valeur du rapport $\frac{(F^- \text{ total})}{(In^{3+} \text{ total})}$ égale à 2.

Ces deux solutions avaient les compositions suivantes, avant neutralisation :

(1) { 10 cm³ Cl_3In 0,0970 M ; 90 cm³ eau distillée.

(2) { 10 cm³ Cl_3In 0,0970 M ; 10 cm³ FNa 0,1940 M ; 80 cm³ eau distillée.

NaOH pour neutralisation 0,1006 N.

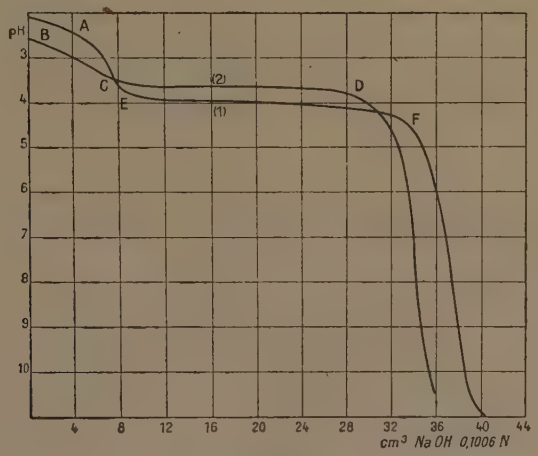


Fig. 30.

Interprétation de la courbe (2). — De B à C, nous neutralisons l'acidité libre de la solution. Cette partie ne présente pas d'anomalie. La solution reste parfaitement claire et le *p*H s'équilibre instantanément

L'écart entre les points A et B correspondant à 0,5 ion fluorhydrique pour un ion indium, nous montre que les complexes formés ne sont pas stables.

En C, une opalescence apparaît. A partir de ce point, l'addition de soude fait croître brusquement le *p*H. Il diminue ensuite très lentement pendant *plusieurs heures*. Le palier de précipitation CD se situe *au-dessus* du palier de précipitation de l'hydroxyde $In(OH)_3$. Nous avons donc affaire à un autre composé peu soluble de l'indium.

Ce composé a les caractéristiques suivantes :

— Il contient des ions fluorhydriques, car en l'absence de fluorure, on n'observe pas d'anomalie.

— Il contient des iôns basiques de l'indium $In(OH)^{++}$ ou $In(OH)_2^+$ (c'est-à-dire InO^+). S'il était formé, en effet, avec des ions In^{3+} ou $[InF_x]^{(x-3)-}$, sa précipitation ne consommerait pas de soude et l'on obtiendrait après le point C le palier de l'hydroxyde correspondant à l'indium restant en solution. Ce palier de précipitation serait situé *au-dessous* du palier EF.

Ces faits nous conduisent à admettre l'existence de l'un des composés $In(OH)F_2$ ou InOF.

Nos expériences ne nous permettent pas de statuer sur la formule des sels basiques qui précipitent. Il est possible qu'ils se forment successivement au cours de l'addition de soude.

Remarque. — On connaît certains complexes de l'indium préparés par voie sèche ; par exemple $[InF_6]Na_3$ et InF_3 (78) (80). Lorsqu'on dissout InF_3 dans l'eau, il se décompose en laissant précipiter InOF (78).

PROPRIÉTÉS DES OXINATES D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM

EXTRACTION PAR LE CHLOROFORME

Nous avons étudié la solubilité dans l'eau en fonction du *p*H, de l'oxine et des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium, ainsi que la solubilité dans le chloroforme.

Les courbes de répartition entre le chloroforme et l'eau ont été établies.

Le gallium peut être séparé de l'aluminium par extraction de l'oxinate à *p*H 2,0. On peut encore séparer une partie de gallium de 10^4 parties d'aluminium.

La formation des oxinates peut servir de base à une acidimétrie des ions Al^{3+}, Ga^{3+} et In^{3+} (Voir (81)).

PROPRIÉTÉS COMPARÉES DES HYDROXYDES ET DES OXINATES D'ALUMINIUM, DE GALLIUM ET D'INDIUM

Propriétés	Aluminium	Gallium	Indium
Hydroxydes (solutions chlorhydriques 10^{-2} M).			
*p*H de début de précipitation.	3,95	3,15	3,90
*p*H de redissolution complète	11	9,5	Non amphotère
Produit de solubilité	$\lvert Al^{3+} \rvert . \lvert OH^- \rvert^3 = 10^{-33,8}$ $\lvert AlO_2^- \rvert . \lvert H^+ \rvert = 10^{-13}$	$\lvert Ga^{3+} \rvert . \lvert OH^- \rvert^3 = 10^{-36,5}$	$\lvert In^{3+} \rvert . \lvert OH^- \rvert^3 = 10^{-33,9}$
Couples acide base.			
pK_1	4,6	2,5 (38) (39)	3,4 (45)
pK_2	inconnu	3,45 (38) (39) $pK_5 = 10,3$; $pK_6 = 11,7$	Inconnu
Oxinates (solutions 10^{-2} M et $\frac{\text{oxine}}{Me^{3+}} = 3,5$).			
*p*H de début de précipitation.	3,55	2,05	2,65
Produit de solubilité	$10^{-32,3}$	$10^{-40,8}$	$10^{-36,7}$
Solubilité dans $CHCl_3$ à 18°	0,0,5 M	0,092 M	0,2 M
*p*H d'extraction quantitative par $CHCl_3$ (10^{-1} M en oxine)	4,2	2,0	3,4

CALCULS DIVERS

Constante de stabilité. — Nous allons calculer la constante de stabilité K_3 du complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ pour la valeur 6 du rapport $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}}$.

La solution contenait à 18° :
10 cm³ de chlorure d'aluminium 0,3001 N.
2,2 cm³ de soude 0,1007 N.
30 cm³ d'oxalate de potassium 0,2000 M.
57,8 cm³ d'eau distillée.
Nous avons donc, en utilisant les résultats du tableau III, p. 23.

$|Al^{3+}| = 10^{-13,65}$; $|H^+| = 10^{-7,5}$; $|OH^-| = 10^{-6,7}$; $(C_2O_4^{--})$ libres $= 10^{-1,53}$
$(C^{3-}) = 10^{-2,01}$; $(Cl^-) = 0,0314$; $(Na^+) = 0,0021$; $(K^+) = 0,1176$.

Nous en déduisons :

$$\mu = 0,178; \qquad \sqrt{\mu} = 0,422$$

$$\log. f_{C_2O_4^{--}} = \frac{-0,5 \times 4 \times 0,422}{1 + 0,33 \times 2 \times 0,422} = -0,66; \qquad f_{C_2O_4^{--}} = 0,22$$

$$\log. f_{C_3^{3-}} = \frac{-0,5 \times 9 \times 0,422}{1 + 0,33 \times 2 \times 0,422} = -1,52; \qquad f_{C_3^{3-}} = 0,03$$

d'où :

$$K_3 = 10^{-16,7}.$$

Calcul du rapport $\frac{K_3}{K_2}$ *pour* $\frac{\text{(oxalate total)}}{\text{(aluminium total)}} = 3.$

Nous avons établi la relation :

$$\frac{K_3}{K_2} = |C_2O_4^{--}| \cdot \frac{|C_2|}{|C_3|}.$$

Nous voyons sur les courbes expérimentales que :

$$|C_2O_4^{--}| \text{ libres} = \frac{10^{-2}}{4} = 10^{-2,6}.$$

Pour calculer $\frac{|C_2|}{|C_3|}$ nous avons les deux équations :

$$|C_2| + |C_3| = 10^{-2} \quad \text{et} \quad 2|C_2| + 3|C_3| + \frac{10^{-2}}{4} = 3 \times 10^{-2}$$

d'où :

$$|C_2| = \frac{1}{400}; \qquad |C_3| = \frac{3}{400}; \qquad \frac{C_2}{C_3} = \frac{1}{3} = 10^{-0,48}$$

$$\frac{K_3}{K_2} = 10^{-2,6} \times 10^{-0,48} = 10^{-3,1}$$

$$\frac{K_3}{K_2} = 10^{-3,1}.$$

Produit de solubilité de $Al(OH)_3$.

La liqueur comprenait à 18° :
- 10 cm³ Cl_3Al 0,3001 N.
- 2,2 cm³ NaOH 0,1007 N (pour arriver au début de précipitation).
- 87,8 cm³ eau distillée et bouillie.

Nous avons donc :

$$\text{Concentration } Al^{3+} = (Al^{3+}) = 10^{-2,01} = 0,00978.$$
$$(Cl^-) = 3 \times 10^{-2,01} + 0,0021 = 0,0314 ; \quad (Na^+) = 0,0021 ;$$
$$|H^+| = 10^{-3,95} ; \quad |OH^-| = 10^{-10,25}.$$

Nous en tirons :

$$\mu = 0,0608 ; \quad \sqrt{\mu} = 0,247$$
$$\log f_{Al^{3+}} = \frac{-0,5 \times 9 \times 0,247}{1 + 0,33 \times 1,4 \times 0,247} = -0,997 ; \quad f_{Al^{3+}} = 0,1$$
$$s = (Al^{3+}) \times |OH^-|^3 \times f_{Al^{3+}}$$
$$s = 10^{-2,01} \times 10^{-30,75} \times 10^{-1} = 10^{-33,76}$$
$$s = 10^{-33,8}.$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Charlot et D. Bézier. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, 1945, 305.
(2) B. P. Nicolsky et V. I. Paramonova. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **159**, 47.
(3) W. D. Treadwell et M. Zürcher. — *Helv. Chim. Acta*, 1932, **15**, 980.
(4) H. T. S. Britton. — *Chem. Soc.*, 1925, **2**, 2120.
(5) A. W. Thomas et T. H. Whitehead. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 27.
(6) Z. Y. Berestneva et V. A. Kargin. — *J. Phys. Chem. U. S. S. R.*, 1937, **10**, 593.
(7) A. Pauli et Jandraschitsch. — *Kolloïd Z.*, 1921, 281.
(8) H. W. Kohlschutter. — *Kolloïd Z.*, 1941, **96**, 237.
(9) Liechti et Suida. — *Dingler's Journ.*, 1883, **251**, 177.
(10) W. D. Treadwell et O. T. Lien. — *Helv. Chim. Acta*, 1931, **14**, 473.
(11) Fairchild. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1941, **13**, 83.
(12) A. M. Lilienblyum. — *Naukovi. Zap. Odes'sk. Pedagog. Inst.*, 1939, **2**, 45 ; *Khim. Referat. Zhur.*, 1941, **4**, n° 5, 28.
(13) A. Pinkus et A. Salomon. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1938, **47**, 844.
(14) A. Charrion. — *J. Chim. Phys.*, 1926, **23**, 685.
(15) I. M. Kolthoff. — *Z. Anorg. Chem.*, 1920, **112**, 185.
(16) Slade. — *Z. Electr.*, 1911, **17**, 262.
(17) Remy et Kuhlmann. — *Z. Anal. Chem.*, 1924, **65**, 167.
(18) Heyrovsky. — *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 20.
(19) R. Fricke. — *Koll. Zeit.*, 1929, **49**, 241.
(20) Bogolenov. — *Legkie Metally*, 1936, **4**, 22.
(Indicateurs : acide rosolique 6,9-8 ; *a.p.*azobenzylaniline benzène sulfonique 1,9-3,3).
(21) H. L Davis. — *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 1449.
(Indicateurs : bleu de thymol 1,2 2,8 et 8,0-9,6).
(22) K. Komarek. — Collection *Czech. Chem. Commun. XI*, 1939, 189.
(Phénolphtaléine 8,0-9,8 ; bleu de bromophénol 3,0-4,6).
(23) I. M. Kolthoff et Furman. — *Die massanalyse II*, 1931, 185 ; *Volumetric analysis II*, 1929, 176.
(Phénolphtaléine 8,0-9,8).
(24) I. M. Kolthoff. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1920, **112**, 186.
(Phénolphtaléine et désorption de SO_4^{--} par Cl_2Ba).
(25) Erlenmeyer et Lowenstein. — *J. prakt. Chem.*, 1860, **81**, 254.
(Phénolphtaléine et désorption de SO_4^{--} par Cl_2Ba).
(26) J. Clarens et J. Lacroix. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 668.
(Hélianthine 3,1-4,4 ; rouge de méthyle 4,2-6,2).
(27) C. Bordini. — *Ann. Chim. Applicata*, 1942, **32**, 294.
(Bleu de thymol 1,2-2,8 ; rouge de méthyle 4,2 6,2).

(28) G. Birstein et J. Kronman. — *Przemysl Chem.*, 1934, **18**, 317.
(Bleu de bromothymol 6,0-7,6).
(29) A. E. Martin. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1937, **56**, 179.
(Indicateurs à *p*H 3,7 et 6).
(30) S. A. Moody. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1905, **46**, 423 ; 1907, **52**, 286.
(2 indicateurs).
(31) I. Belluci et F. Lucchesi. — *Gazz. Ch. Ital.*, 1919, **49**, 216.
(Hélianthine).
(32) G. Kulbrud. — *Paper Trade Journ.*, 1931, **92**, n° 21, 47.
(Benzène aniline 1,9-3,3 ou motteyellow 2,6-4,2).
(33) Bayer. — *Z. Anal. Chem.*, 1885, **24**, 542.
(Tropéoline 0-0, 1,3-3,0 ; tournesol 7).
(34) V. N. Skvortzov. — *Trans. Butlerov. Inst. Chem. Techn. Kazan*, 1934, **156**, 64.
(Vert malachite *p*H > 10).
(35) Sabalitschka et Reichel. — *Arch. der Pharm.*, 1925, **263**, 193.
(Alizarine S et anthocyanide).
(36) Gyzander. — *Chem. News*, 1901, **84**, 296.
(Méthylorange 3,1-4,4).
(37) Lunge et Keler. — *Z. Angew. Chem.*, 1894, **7**, 670.
(Méthylorange 3,1-4,4).
(38) R. Fricke et K. Meyring. — *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **176**, 335.
(39) H. C. Fogg. — *Trans. Am. electro. Soc.*, 1934, **66**, 107.
(40) B. N. Ivanov-Emin et Ya. I. Rabovik. — *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 1944, **14**, 781.
(41) H. Willard et H. C. Fogg. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2422.
(42) Lecocq de Boisbaudran. — *Comp. Rend.*, 1876, **83**, 825.
(43) S. Lacroix. — *Anal. Chim. Acta*, 1947, **1**, 3.
(44) T. Moeller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1206.
(45) E. M. Hattox et T. de Vriès. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2127.
(46) T. Moeller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2625.
(47) C. Renz. — *Ber.*, 1901, **34**, 2764.
(48) B. N. Ivanov-Emin et E. A. Ostroumov. — *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 1944, **14**, 777.
(49) Oka. — *J. Chem. Soc. Jap.*, 1938, **59**, 971.
(50) Heyrovsky. — *Chem. Listy*, 1925, **19**, 168.
(51) Bjerrum. — *Z. Phys. Chem.*, 1907, **59**, 350.
(52) G. J. Burrows et K. H. Lander. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3602.
(53) A. Rosenheim et L. Cohn. — *Z. Anorg. Chem.*, 1896, **11**, 181.
(54) P. Neogi et K. Dutt. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1938, **15**, 83.
(55) T. Moeller. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2444.
(56) S. Lacroix. — *Anal. Chim. Acta*, 1947, **1**, 3.
(57) A. K. Babko. — *Zav. Lab.*, 1935, **8**, 891.
(58) A. K. Babko. — *Sborn. Nauch. Issbed. Rabot. Kiev. Ind. Inst.*, 1937, **4**, 283.
(59) F. L. Hahn et E. Hartleb. — *Z. Anal. Chem.*, 1927, **71**, 226.
(60) M. K. Bakhmutova. — *Legkie Metally*, 1934, **3**, 37.
(61) F. Feigl et G. Krauss. — *Ber.*, 1925, **58**, 398.
(62) W. D. Treadwell et M. Zürcher. — *Helv. Chim. Acta*, 1932, **15**, 980.
(63) C. Brosset. — *Elektrokemish och röntgenkristallografish under-*

sökning av komplexa aluminium flustider. Stockholm, 1942, Esselt aktiebolag.
(64) T. J. I. CRAIG. — *J Soc. Chem. Ind.*, 1911, **30**, 184.
(65) A. TRAVERS. — *Compt. Rend.*, 1927, **185**, 893-1043.
(66) L. J. SNYDER. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1945, **17**, 37.
(67) A. V. PAVLINOVA. — *Acta Univ. Voronegiensis*, 1937, **9**, nº 3, 59.
(68) A. V. PAVLINOVA. — *Acta Univ. Voronegiensis*, 1939, **11**, nº 2, 7 ; *Khim. referat. Zhur.*, nº 2, 1940, 60.
(69) W. D. TREADWELL et A. KOHL. — *Helv. Chim. Acta*, 1925, **500**, 8.
(70) J. HARMS et G. JANDER. — *Z. Elektrochem.*, 1936, **42**, 315.
(71) P. FUCHS. — *Chem. Zeitung*, 1941, **65**, 493 ; *Chem. Zeitung*, 1942, **1**, 2303.
(72) A. GREEFF. — *Ber.*, 1913, **46**, 2511.
(73) A. KURTENACKER et W. JURENKA. — *Z. Anal. Chem.*, 1930, **82**, 210.
(74) L. A. CONGDON et J. CARTER. — *J. Chem. News*, 1924, **128**, 98.
(75) SCHMATALLA. — *Chem News*, 1905, **91**, 236.
(76) W. W. SCOTT. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1915, **7**, 1059.
(77) V. A. TCHERNOV et N. S. NEKRASSOV. — *Betriebs. Lab*, 1941, **10**, 375.
(78) O. HENNEBOHN et W. KLEMM. — *Z. Anorg. Chem.*, 1936, **229**, 337.
(79) DARWIN. — *J. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1632.
(80) I. F. ENSSLIN et H. DREYER. — *Z. Anorg Allgem. Chem.*, 1942, **249**, 119.
(81) S. LACROIX. — *Anal. Chim. Acta*, 1947, **1**, 260.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Appareils de mesure et produits utilisés	1
Précipitation des hydroxydes d'aluminium, de gallium et d'indium.	2
Hydroxyde d'aluminium	2
Solution de chlorure d'aluminium	2
Solution de sulfate d'aluminium.	7
Solution de perchlorate d'aluminium	8
Vieillissement de l'hydroxyde	9
Produit de solubilité	10
Dosage acidimétrique de l'ion Al^{3+}	12
Hydroxydes de gallium et d'indium	15
Préparation des solutions.	16
Neutralisation par la soude	16
Complexes oxaliques des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}	21
Complexes oxaliques des ions aluminium	21
Courbes de neutralisation par la soude	22
Formules des complexes	25
Etude des courbes en milieu acide	29
Conclusion	32
Complexes oxaliques du gallium.	33
Courbes de neutralisation par la soude	33
Interprétation des courbes.	33
Complexes oxaliques de l'indium	36
Oxalate complexe peu soluble	36
Complexes oxaliques	38
Complexes fluorhydriques des ions Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}	40
Complexes fluorhydriques de l'ion aluminium	40
Courbes de neutralisation par la soude	41
Domaines de stabilité des différents composés	49
Applications.	56
Complexes fluorhydriques du gallium	69
Courbes de précipitation	69
Interprétation des courbes.	70
Complexes fluorhydriques de l'indium	72
Propriétés des oxinates d'aluminium, de gallium et d'indium	74
Propriétés comparées des hydroxydes et des oxinates	75
Calculs divers	75
Bibliographie	78

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Diffusion de la lumière par les solutions.
Application à la détermination des masses moléculaires.

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 16 Octobre 1947.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris
J. SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 883, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
DARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 965. — 11-1948.